

第 32 回参照触媒討論会

主催 触媒学会 参照触媒部会
共催 触媒工業協会
会期 2011 年 9 月 19 日(月) 13 時 30 分 - 17 時 00 分 (第 108 回触媒討論会前日)
会場 〒090-8507 北海道北見市公園町 165 番地
北見工業大学総合研究棟 2F 多目的講義室

プログラム

I. 参照触媒セリア担持金属触媒：セリアの担体効果

- I-1. トルエン、ナフタレン水素化反応における Ru/CeO₂, Pd/CeO₂ の SMSI の影響
(埼玉大院理工)矢島悠・権田真徳・大嶋正明・黒川秀樹・三浦弘
- I-2. 参照触媒 CeO₂ 担持 Ru, Pd 触媒の O₂ 吸収量測定, アンモニア分解反応および n-C₄H₁₀ の酸化的改質反応の常温駆動
(大分大工¹, 産総研²)佐藤勝俊^{1, 2}・川越貴史¹・角直哉¹・永岡勝俊¹
- I-3. メタンの水蒸気改質・電場改質
(早稲田大学)関根泰
- I-4. プロパン燃焼反応, BET 表面積, CO 吸着
(名古屋大学)柳原将俊・大崎薫・大山順也・薩摩篤
- I-5. Pd/CeO₂ および Ru/CeO₂ 上での吸着 CO 種の FT-IR 測定と CO 酸化活性の評価
(名古屋工業大学)羽田政明
- I-6. 脱水素環化反応によるインドールの合成に対する参照触媒セリア担持ルテニウム触媒の活性評価
(京大院工)和田健司・志村俊・三浦大樹・細川三郎・井上正志
- I-7. セリア担持金属触媒の水素昇温還元および二酸化炭素昇温脱離
(東大生研)小倉賢
- I-8. アンモニア昇温脱離
(鳥取大学)曾田智子・片田直伸
- I-9. セリア担持金属触媒への CO 化学吸着 (CO-pulse, (IR 測定))
(北海道大学)竹口竜弥・高橋弘樹
- I-10. Ru/CeO₂ 触媒の Ru K 端 XAFS 測定
(島根大学)久保田岳志

II. 固体酸モデル反応の再構築

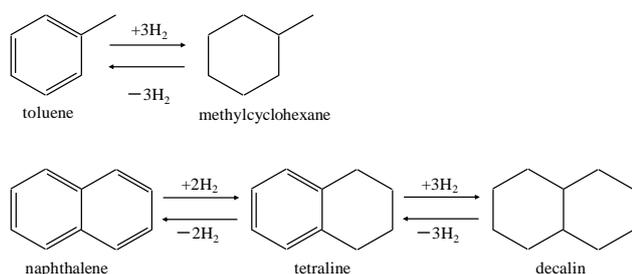
- II-1. 固体酸触媒上での n-ブタン骨格異性化反応
(北海道大学)平山純・神谷裕一
- II-2. クライゼン・シュミット縮合とアルコールのアセチル化反応
(北大触セ)志村勝也・清水研一
- II-3. エタノールの脱水反応による参照触媒の活性評価
(北大触セ)村山徹・上田渉
- II-4. 固体酸触媒を用いたエタノール脱水反応における触媒物性評価と反応工学的解析
(北海道大学)今野大輝・多湖輝興・増田隆夫
- II-5. 固体酸によるエタノールの脱水
(北教大)松橋博美・鈴木絢平
- II-6. 参照触媒を用いた無水フタル酸によるアニソールのフリーデル・クラフツ型アシル化反応
(北教大)太多由依・中村秀夫・松橋博美
- II-7. 1-オクタノールの脱水反応
(千葉大院工)高橋和成・佐藤智司
- II-8. 参照触媒による酢酸とエタノールのエステル化反応
(東京工大)中島清隆・北野政明・原亨和
- II-9. n-ヘキサン接触分解における固体酸参照触媒の活性評価
(東京工大 資源研)望月大司・今井裕之・野村淳子
- II-10. パルス式反応装置を用いたクメンおよび 1,3,5-triisopropylbenzene (TIPB) のクラッキング
(横浜国大院工)窪田好浩・稲垣怜史・小松来太・木村祐・篠田翔馬
- II-11. フルクトースの脱水反応を用いた参照固体酸触媒の評価に関する検討
(北陸先端大マテリアルサイエンス)武末侑希・西村俊・海老谷幸喜
- II-12. 液相エステル化反応に対する参照触媒および各種ゼオライト触媒の活性評価
(名古屋大学)林大悟・大山順也・薩摩篤
- II-13. Friedel-Crafts アルキル化反応による参照触媒の活性評価
(京都大学)北野友之・岡崎翔太・宍戸哲也・田中庸裕
- II-14. 【印刷媒体にて当日配布予定】
(鳥取大学)池田裕之・片田直伸

トルエン、ナフタレン水素化反応における Ru/CeO₂, Pd/CeO₂ の SMSI の影響

(埼玉大院理工)○矢島悠・権田真徳・大嶋正明・黒川秀樹・三浦弘

1. 緒言

芳香族の水素化反応は有機ハイドライド法における水素貯蔵方法として使用される。今回当研究室で行っているトルエン、ナフタレン水素化反応において触媒の還元温度を変化させ Ru/CeO₂, Pd/CeO₂ の SMSI の影響を検討した。



Scheme 1 芳香族水素化反応

2. 実験方法

芳香族水素化反応

反応装置にはステンレス製オートクレーブを用いた。反応溶液にトルエンまたはナフタレン 7.8 mmol を *n*-トリデカン 40 ml に溶解したものをを用いた。触媒量は 0.1 g とし、反応前に前処理として 200, 400, 500, 700°C で水素還元を 1 h 行った。反応器内に水素を 1 MPa 充填し、反応温度 50, 70, 130°C、反応時間は 0.5, 1.0, 1.5 h とした。生成物の分析には FID-GC を用いた。今回行った反応において副生成物は生成しなかった。

3. 結果

Ru 触媒と Pd 触媒の活性比較

Table 1 に還元温度 400°C の Ru/CeO₂, Pd/CeO₂ と、これまでに当研究室で行った Ru/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ を用いたトルエン、ナフタレン水素化反応の結果を示す。両反応において Ru/CeO₂ は非常に高い活性を示すのに対し、Pd/CeO₂ では反応が殆ど進行しなかった。

Table 1 トルエン、ナフタレン水素化反応

Catalyst	Conversion/%	
	Toluene	Naphtalene
Ru/CeO ₂	99.9	99.8
Pd/CeO ₂	0.1	2.3
Ru/Al ₂ O ₃	4.4	4.7
Pd/Al ₂ O ₃	0.7	18.8

CeO₂: reaction temperature=70°C, reaction time=1.0 hAl₂O₃: reaction temperature=50°C, reaction time=1.0 h

当研究室のこれまでの成果として Ru は前駆体由来の残留塩素の影響を非常に受けやすいことがわかっており、触媒中に塩素が存在しないと非常に高活性である (Table 2)。Ru/CeO₂ の XRF 測定を行ったところ塩素は検出されなかったため両反応において非常に高活性を示したと考えられる。

Table 2 ナフタレン水素化反応における残留 Cl の影響

Catalyst	NH ₃ wash	Cl /wt%	Hydrogenation rate
			/mmol h ⁻¹ g _{cat.} ⁻¹
Ru/Al ₂ O ₃	-	2.2	0.3
	1	0.04	47.9
	2	<0.01	52.5

reaction temperature=30°C, reaction time=1.0 h

SMSI の影響の検討

i) トルエン水素化反応

Fig. 1 に還元温度とトルエン水素化反応転化率の関係を示す。Ru/CeO₂ では還元温度が増加するにつれて活性も増加した。低温 (200°C) では還元が不十分であり触媒活性に関与する Ru⁰ が少なく、低活性であったと考えられる。

一方 Pd/CeO₂ では還元温度の増加に伴い活性が低下した。これは SMSI の発現によって表面 Pd 金属が担体に被覆され、活性が低下したためと考えられる。

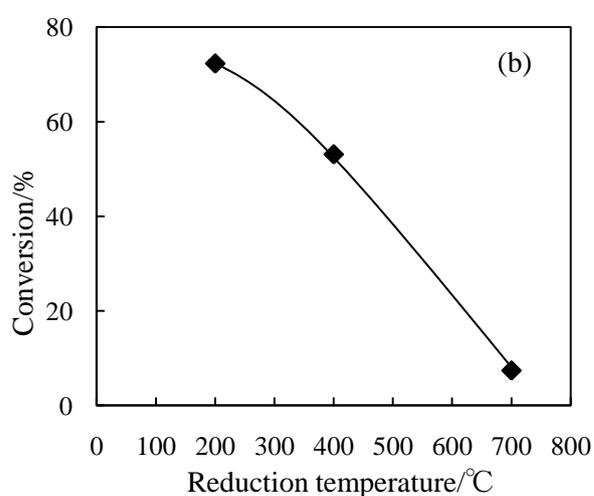
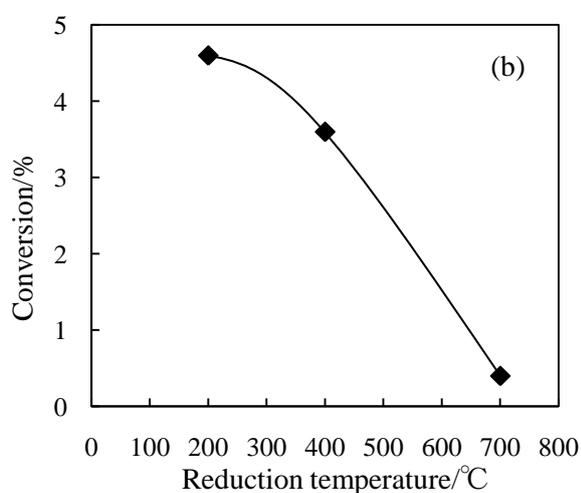
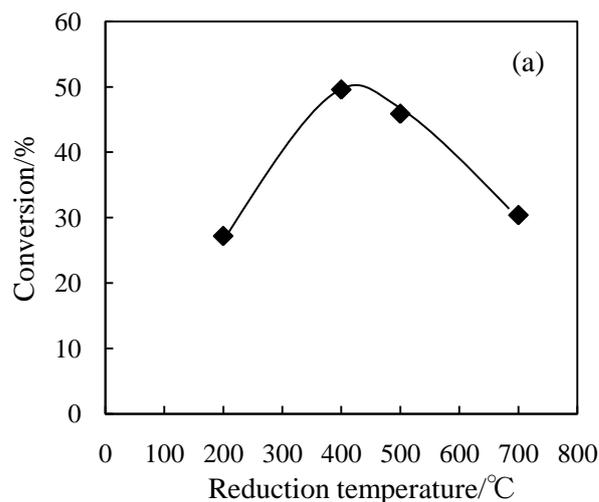
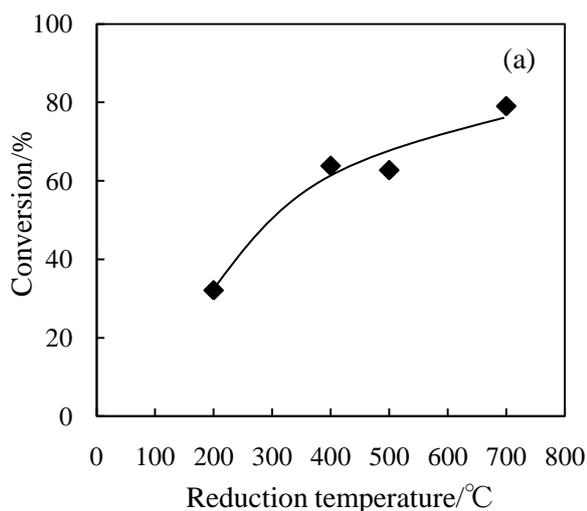


Fig. 1 トルエン水素化反応

(a) Ru/CeO₂, reaction temperature=50°C, reaction time=0.5 h

(b) Pd/CeO₂, reaction temperature=130°C, reaction time=1.5 h

Fig. 2 ナフタレン水素化反応

(a) Ru/CeO₂, reaction temperature=50°C, reaction time=0.5 h

(b) Pd/CeO₂, reaction temperature=130°C, reaction time=1.0 h

ii) ナフタレン水素化反応

Fig. 2 に還元温度とナフタレン水素化反応転化率の関係を示す。Ru/CeO₂は還元温度 400°Cで最も高い活性を示し、トルエン水素化反応とは異なる傾向を示した。200°C還元はトルエン水素化反応の場合と同様に Ru の還元が不十分であるため活性が低くなったと考えられる。

一方 Pd/CeO₂ では還元温度の増加に伴い活性が低下し、ナフタレンでもトルエンと同様の傾向が見られた。よって Pd/CeO₂ に関してはナフタレン水素化反応においても表面 Pd 金属が担体に被覆されることによる)活性の低下を確認できた。

4. まとめ

Ru/CeO₂, Pd/CeO₂を用いてトルエン、ナフタレン水素化反応を行った。

- 1) 両反応において Ru/CeO₂の方が Pd/CeO₂より高活性を示した。
- 2) 還元温度増加に伴い Pd/CeO₂は活性が低下したが Ru/CeO₂はトルエン水素化反応では活性が増加し、ナフタレン水素化反応では還元温度 400°Cで最も高活性となった。

参照触媒 CeO₂ 担持 Ru, Pd 触媒の O₂ 吸収量測定, アンモニア分解反応 および n-C₄H₁₀ の酸化的改質反応の常温駆動

(大分大工¹, 産総研²) ○佐藤 勝俊^{1,2}・川越 貴史¹・角 直哉¹・永岡 勝俊¹

1. 緒言

当研究グループでは, *in-situ* で 400°C あるいは 700°C で還元した Ru/CeO₂, Pd/CeO₂ が吸収する O₂ 吸収量の測定を行った。また, アンモニア分解および n-C₄H₁₀ の酸化的改質の常温駆動をモデル反応として用い, 還元温度が Ru/CeO₂, Pd/CeO₂ の触媒特性に与える影響について検討を行った。

2. 実験

2-1 触媒

Ru/CeO₂, Pd/CeO₂ は本プロジェクト用に調製, 配布されたサンプルを, 加圧整形の後に粉碎, 整粒したものを使用した。

2-2 O₂ 吸収量測定

O₂ 吸収量は Ar 流通下で 88.3 μmol の O₂ を一定間隔で触媒層に供給し, 消費された O₂ の量を GC-TCD で定量することによって求めた。石英製の U 字管に充填した触媒を H₂ (30 ml min⁻¹) 流通下, 10°C min⁻¹ で所定の温度まで昇温し 1 h 還元した。その後, Ar (30 ml min⁻¹) 流通下で冷却し, 50°C での O₂ 吸収量を測定した。

2-3 アンモニア分解反応

常圧固定床流通式反応装置により触媒 0.2 g を使用し活性測定を行った。H₂ 還元は所定の温度で 1 h 行い, 50°C ごとに反応ガスを分析した。空間速度は 3 L h⁻¹ g⁻¹ とした。反応ガスの分析には GC-TCD を用いた。

2-4 n-C₄H₁₀ の酸化的改質の常温駆動

石英製反応管に触媒 0.1 ~ 0.013 g を充填し, 各温度で 1 h の H₂ 還元を行った。その後触媒層を Ar 流通下で常温まで放冷し, 組成比 n-C₄H₁₀/O₂/Ar = 1/2/8 (全流量 407 ml min⁻¹) の混合ガスを供給した。この時電気炉による外部加熱は行わず, 無加熱条件で混合ガスの供給を 30 min 続けた後に生成ガスを GC-TCD で分析した。

3. 結果と考察

3-1 O₂ 吸収量測定

Table 1 に 400°C, 700°C で還元処理した各触媒が 50°C で吸収した O₂ の量を示す。CeO₂ は H₂ 流通下で加熱することで CeO_{2-x} へと還元されるが, この CeO_{2-x} は O₂ 存在下では室温付近の温度であっても

容易に CeO₂ へ酸化されるという特性がある。還元温度が 400°C から 700°C に上昇すると Ru/CeO₂, Pd/CeO₂ ともに O₂ 吸収量が増大しており, 高温ほど CeO₂ の還元が進んでいることが分かった。また, 400°C 還元の場合, Ru/CeO₂ の方が多くの O₂ を吸収したが, これは Ru の H₂ 解離能が Pd よりも優れていることを示唆している。なお, 50°C で O₂ 吸収量を測定した後更に触媒を 450°C まで昇温し再度 O₂ 吸収量を測定したが, O₂ は殆ど吸収されなかった。従って, 還元によって生成した CeO_{2-x} は 50°C でほぼ酸化されたものと考えられる。Table 1 には O₂ 吸収量から求められる Ce⁴⁺ の還元度を併せて示した。

Table 1 Results of O₂ absorption measurements at 50°C

	Reduction (°C)	O ₂ absorption (μmol g ⁻¹)	Reduction degree of Ce ⁴⁺ (%)
Ru	400	161	2.9
	700	727	42.4
Pd	400	86	1.5
	700	683	43.6

3-2 アンモニア分解反応

NH₃ から H₂ を得る NH₃ 分解 (NH₃ → 0.5N₂ + 1.5H₂) は, 平衡的に NH₃ を 400°C という低温で 100% 分解可能であり, 生成物に CO が含まれないなど多くのメリットを持つ H₂ 製造反応である。今回は Ru/CeO₂, Pd/CeO₂ の NH₃ 分解活性に還元温度が与える影響を検討した。

Fig. 1 にアンモニア転化率の温度依存性を示す。Ru/CeO₂ は 450°C 付近で NH₃ をほぼ完全に分解する高い NH₃ 分解活性を示した。一方 Pd/CeO₂ では, 450°C 付近の NH₃ 転化率は約 4% と低く, NH₃ を完全に分解するためには 900°C 以上の高温が必要であった。以上の様に, Ru の方が高い NH₃ 分解活性を持つことが明らかとなった。

次に, 還元処理温度の影響についてみると, Ru/CeO₂, Pd/CeO₂ のいずれも 700°C 還元後の触媒の方が 400°C 還元後の触媒よりも同反応温度において高い NH₃ 転化率を示すことが明らかとなった。還元温度が上昇すると, 生成した CeO_{2-x} によって Ru 表面の被覆が進むため活性点は減少すると予想されるので, この結果は還元温度の上昇に

伴い活性点の TOF が向上したことを示唆している。担持 Ru 触媒は活性点である Ru⁰ に助触媒 (アルカリ金属など) から電子が供与させることによって NH₃ 分解能が促進されることが知られている^{1,2)}。担持 CeO₂ 触媒においては還元によって生成する CeO_{2-x} が CeO₂ よりも電子リッチであるので、この電子が Ru⁰ に供給されることで NH₃ 分解活性が向上したものと考察している。

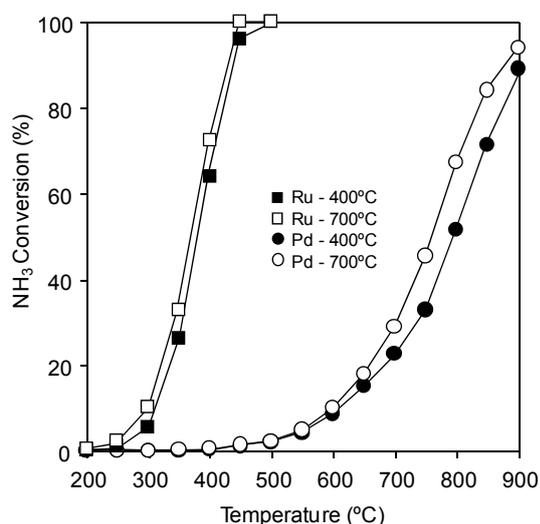


Fig. 1. NH₃ conversion vs. reaction temperature over CeO₂ supported catalysts reduced at different temperature.

3-3 n-C₄H₁₀ の酸化的改質の常温駆動

n-C₄H₁₀ の酸化的改質の常温駆動は、CeO_{2-x} が常温で酸化される際の発熱を利用し、n-C₄H₁₀ の酸化的改質反応の開始温度である 250°C 程度まで触媒層を急激に加熱することで、反応を常温から無加熱で駆動させるというプロセスである³⁾。ここでは還元温度が触媒の反応駆動特性および活性に与える影響について検討した。

Fig. 2 は触媒の種類及び還元温度と反応の駆動特性を比較した結果である。触媒量が 0.1 g の場合、700°C で還元した触媒はいずれも n-C₄H₁₀ の酸化的改質反応を常温で駆動させることが可能であった。一方 400°C で還元した場合、Ru/CeO₂ は反応を駆動させることが可能であったが、Pd/CeO₂ は反応を駆動させることができなかった。CeO_{2-x} の酸化によって発生する熱は吸収される O₂ の量にほぼ比例すると考えられるが、Table 1 に示した通り 400°C で還元した Pd/CeO₂ の O₂ 吸収量は非常に少ない。このため、反応ガス供給時に発生する熱量が少なくなり、触媒が反応開始温度まで加熱されなかったために反応が駆動しなかったのであろう。

また触媒量の影響を比較したところ、700°C で還元した Ru/CeO₂ および Pd/CeO₂ は触媒量が 0.013 g と少量でも反応を駆動させることができた。これ

に対して 400°C 還元した場合、Pd/CeO₂ はいずれの触媒量でも反応を駆動させることができず、また 0.1 g では反応を駆動させることができた Ru/CeO₂ も触媒量が 0.013g まで減少すると反応を駆動させることができなくなった。これは触媒量の減少により酸化時に得られる発熱量が低下したためであると考えられる。

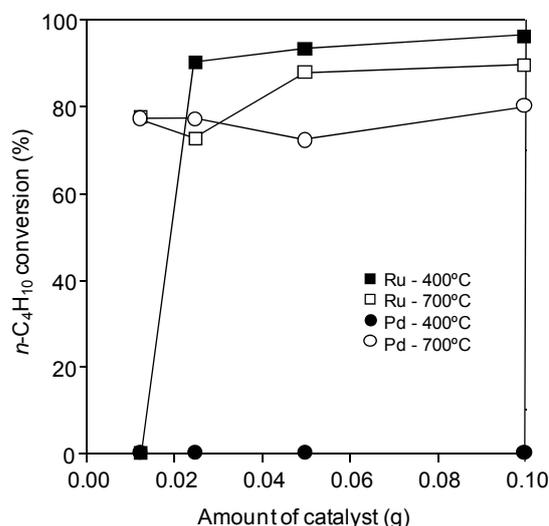


Fig. 2. n-C₄H₁₀ conversion vs. amount of CeO₂ supported catalysts reduced at different temperature.

Table 2 に触媒量 0.1 g, 反応駆動 30 min 後の生成ガスの分析結果を示す。反応が駆動した場合 O₂ はいずれも 100%消費され、Ru/CeO₂ は n-C₄H₁₀ 転化率 90%以上、H₂ 収率 80%以上と高い改質活性を示した。一方、Pd/CeO₂ は n-C₄H₁₀ 転化率、H₂ 収率共に Ru/CeO₂ よりも低く、また副生成物として少量の C₂-C₃ も観測された。このことから、改質活性は Pd よりも Ru の方が高いとすることができる。

以上の様に、酸化的改質の常温駆動に対しては Ru/CeO₂ が駆動特性、触媒活性ともに優れていることが明らかとなった。

Table 2 Catalytic activity of CeO₂ supported catalysts for n-C₄H₁₀ oxidative reforming

	Reduction (°C)	Conversion (%)		Yield (%)				
		n-C ₄ H ₁₀	O ₂	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ -C ₃
Ru	400	96	93	81	8	82	6	0
	700	90	100	85	2	81	6	0
Pd	400	0	0	-	-	-	-	-
	700	80	100	68	2	66	9	3

4. 参考文献

- 1) Nagaoka *et al.* *Chem. Lett.* 39 (2010) 918919.
- 2) Szmigiel *et al.* *App. Catal. A: Gen.* 264 (2004) 59.
- 3) Nagaoka *et al.* *Chem. Mater.* 20 (2008) 4176.

メタンの水蒸気改質・電場改質

早稲田大学 関根 泰

緒言：我々がこれまでにメタンの電場改質にて標準的な触媒として用いてきた Pt/CeO₂ と、本PJの共通試料である Pd/CeO₂ 及び Ru/CeO₂ について、低温領域でのメタンの水蒸気改質および電場中での水蒸気改質を検討した。

実験方法：固定床流通式反応器を用いて、20~40mesh に整粒した触媒を 200 mg、反応器内に詰め、前処理なしでメタンと水蒸気を S/C 比率 2 で SV=25000 h⁻¹ の条件で流して反応を行った。反応器の概略を図 1 に示す。生成物はガスクロマトグラフ (TCD/FID) にて定性定量を行った。充填した際の触媒層高さは共通サンプルがいずれも 5.5 mm であり、1.0 wt%Pt/CeO₂ の 3.7 mm より嵩高い。このことは印加電力にも影響を及ぼす。印加電力 (消費電力) はデジタルフォスフォアオシロスコープと微弱電流プローブを用いて行った。

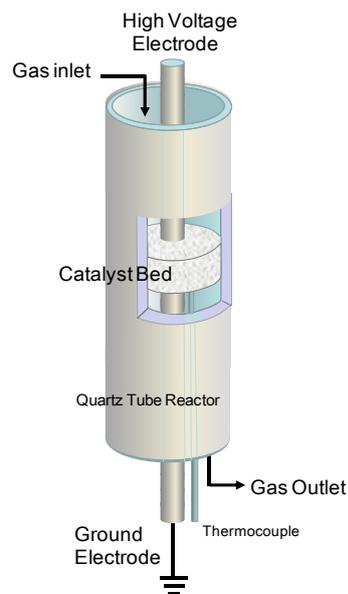


図 1 用いた反応器

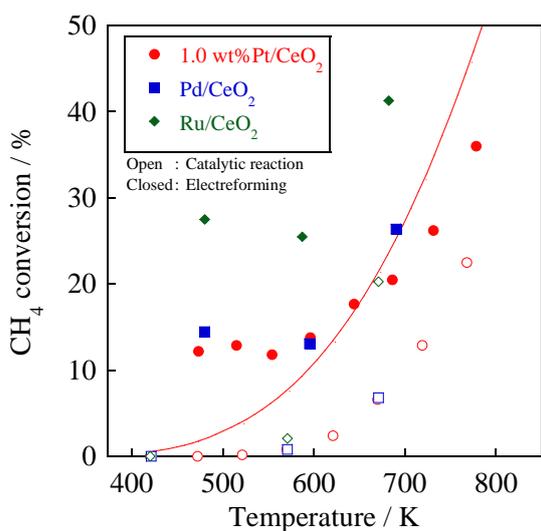


図 2 各温度におけるメタン転化率

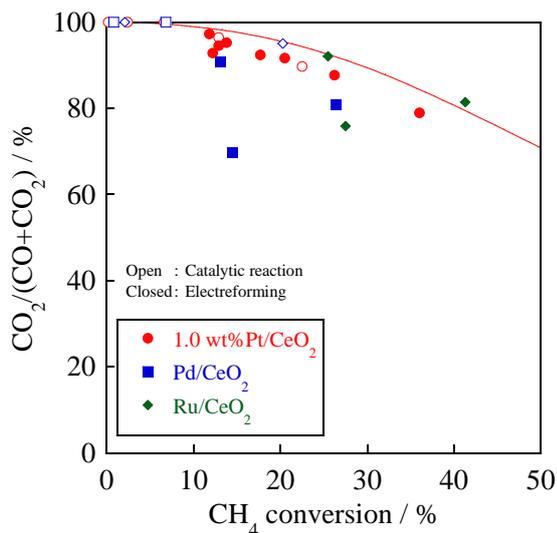


図 3 メタン転化率と水性ガスシフト

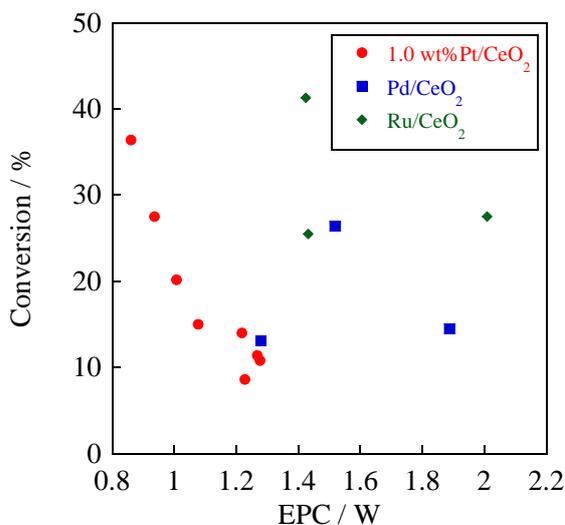


図4 投入電力と転化率の相関

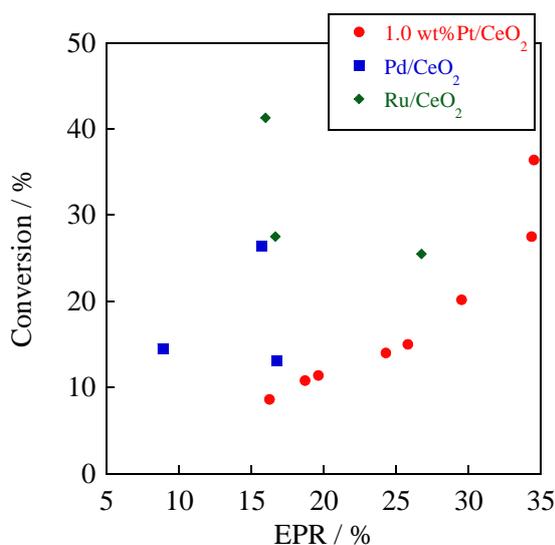


図5 総合的なエネルギー効率

結果：図2にメタンの水蒸気改質において電場の有無と各温度におけるメタン転化率を示す。実線は平衡転化率を示す。これら結果より、Ru/CeO₂は無電場（＝普通の触媒反応）においても673 Kにてメタンの平衡転化率に到達しているが、それ以外の触媒はこの温度範囲では平衡転化率よりも低い転化率となった。図3より、Pd触媒のみ、水性ガスシフトの平衡からずれた挙動を示した。このことは、Pd触媒が本反応系において水性ガスシフト活性が低いためと考えられる。電場を印加した場合は、Ru触媒が最も高い転化率を示した。Pd触媒はPt触媒と大きな差異は認められなかった。一方で、エネルギー効率に関しては、図4及び図5からもわかるとおり、Ru触媒及びPd触媒は、Pt触媒に比べて消費電力が大きく、総合的なエネルギー効率は低い値となった。このことは、印加した電力が熱として損失している割合が高いことを意味する。一般には電場の特性においては、担体の物性が非常に重要（＝交流インピーダンス法による測定値が電場特性と相関）であるが、本2つのサンプルでは、同一担体を用いているにもかかわらず、電力特性が違った傾向を示した。この理由については今後検討したい。

参考文献

Y. Sekine, *et al.*, Catal. Today, in press.

Y. Sekine, *et al.*, J. Phys. Chem. A, 2010 doi:10.1021/jp906137h

Y. Sekine, *et al.*, Chem. Eng. Sci., 2009 doi:10.1016/j.ces.2009.06.011

Y. Sekine, *et al.*, Catal. Today, 2009 doi:10.1016/j.cattod.2009.03.027. 他

プロパン燃焼反応, BET表面積, CO吸着

(名古屋大学) ○柳原将俊, 大崎 薫、大山順也、薩摩 篤

目的

酸化セリウム担持金属触媒のプロパン燃焼活性を比較した。表面積、CO吸着量も併せて測定した。

実験

触媒の還元処理：送付された試料を石英製管型流通炉中、100% H₂流通下(50 mL min⁻¹)、還元温度(400°Cまたは700°C)まで昇温し、到達温度で1 h保った。ただしプログラム温度制御は用いておらず、昇温には約1 hを要している。その後H₂を流通させたまま約100°Cまで放冷して大気中に取り出した。

BET表面積：N₂分圧30%における一点法で測定した。N₂/He=30/70気流中400°Cで30分間前ページ後、室温まで放冷し、液体窒素温度での窒素の飽和吸着を3回繰り返し、吸着時の気相窒素減少量から表面積を見積もった。

CO吸着：触媒0.1 gを石英U字管に充填し、400°CにてO₂流通30min(吸着物の燃焼除去), Heページ5 min, H₂流通による還元30 minを行い、H₂流通下にて放冷し室温でHe流通に切り替えた(流速は全て50 mL min⁻¹)。セリアへのカーボネート吸着を防ぐため試料をdry ice-ethanol(-72°C)に漬けた状態で、100%CO 0.1 mLを飽和吸着にいたるまでパルス状に導入してCO吸着量を測定した。

プロパン燃焼反応：プロパン燃焼反応は常圧固定床流通式反応装置にて触媒試料10 mg を用いて行った。前処理は石英製管型流通炉中、100% H₂流通下(10 mL min⁻¹)、還元温度(400°Cまたは700°C)まで昇温し、到達温度で1 h保った。ただしプログラム温度制御は用いておらず昇温には約30 minを要している。反応はリーン(0.12% C₃H₈/10% O₂/He-balance) およびストイキ(0.12% C₃H₈ /0.5% O₂/He-balance, 流速はともに100 mL min⁻¹)のそれぞれの条件で行った。160°Cから80 °C刻みで昇温を行い、各温度に到達後20 min保持した後の出口CO₂組成により活性を評価した。COは検出されなかった。

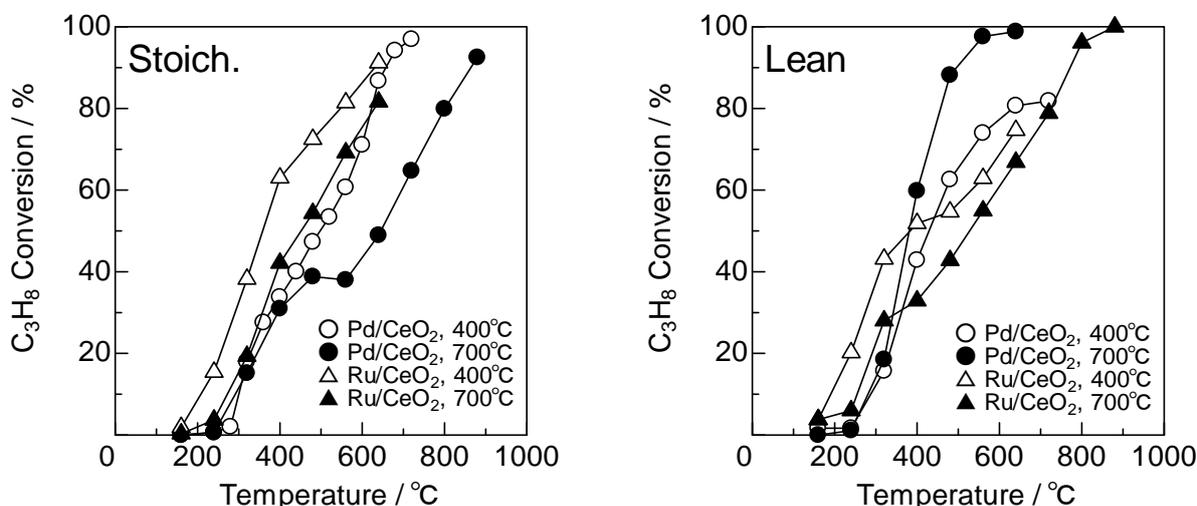
結果

BET表面積・CO吸着：表1に表面積、CO吸着量および金属分散度を示す。表面積は400°C還元後が90 m²g⁻¹前後、700°C還元後は35 m²g⁻¹前後であった。室温でのCO吸着量から金属の分散度を見積もったところ、700°C還元による金属分散度の低下はPd/CeO₂で特に著しかった。

Table 1 Pd/CeO₂, Ru/CeO₂のBET表面積とCO吸着量

Catalyst	Pre-treatment	Surface area /m ² g ⁻¹	CO adsorption / 10 ⁻⁶ mol g ⁻¹	Dispersion / %
Pd/CeO ₂	400°C, H ₂ , 1h	98.7	62.0	65.9
Pd/CeO ₂	700°C, H ₂ , 1h	35.1	3.2	3.4
Ru/CeO ₂	400°C, H ₂ , 1h	85.5	41.8	42.2
Ru/CeO ₂	700°C, H ₂ , 1h	36.1	16.9	17.1

プロパン燃焼反応：Fig. 1, 2にプロパン燃焼反応の結果を示す。

Fig. 1. Temperature dependence of propane conversion over Pd/CeO₂ and Ru/CeO₂.

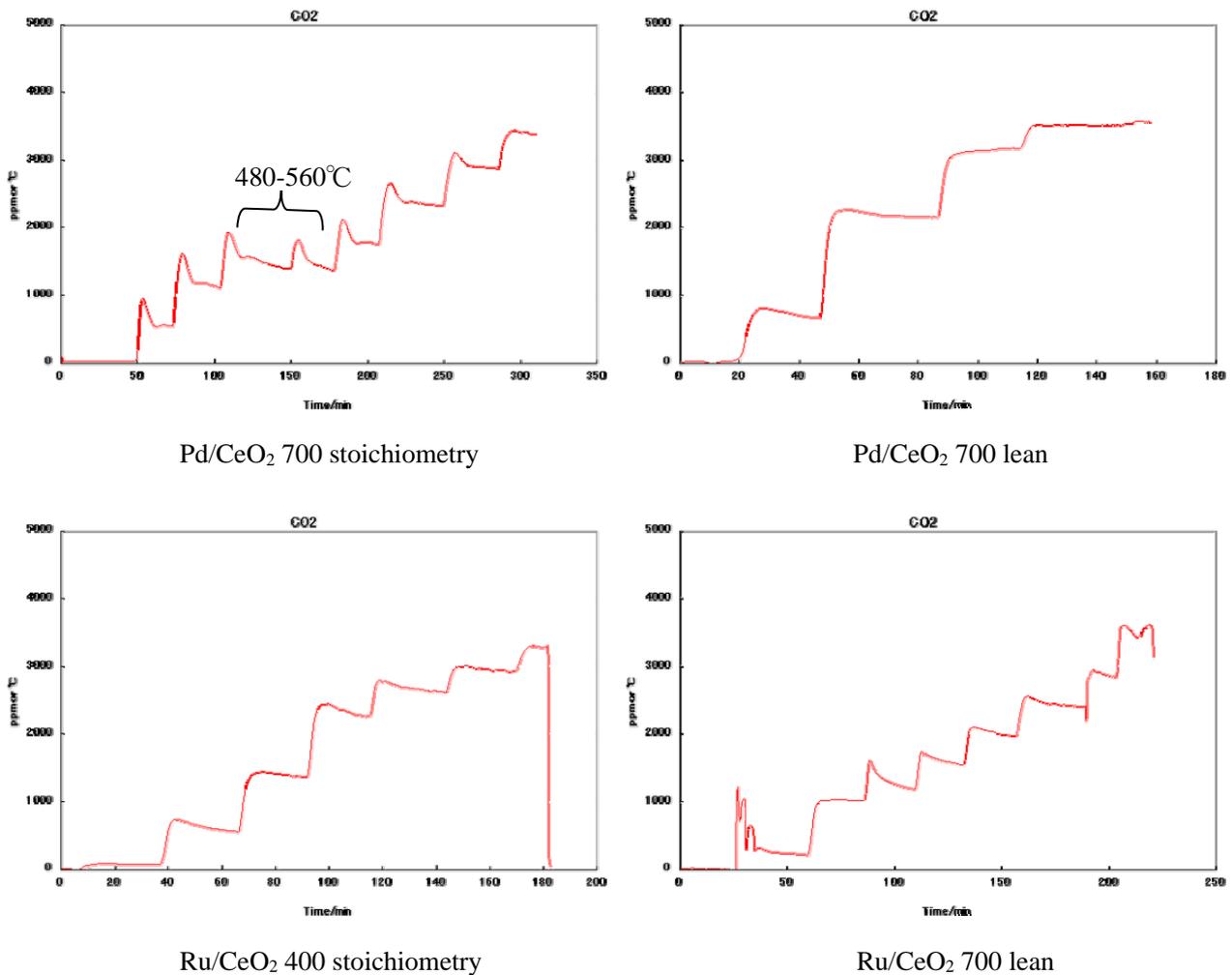


Fig. 2. Effluent CO₂ concentration during the activity measurement.

以下に、結果をまとめる。

- Pdを用いたときはstoichiometryに比べてleanが高活性
- Ruを用いたときはleanに比べてstoichiometryが高活性
- Ru/CeO₂400°C還元 に比べて700°C還元により一般的に活性が低下する。
これはTable 1の金属分散度の低下と対応する。
- Lean条件においてPd/CeO₂は700°C還元により、400°C還元後に比べて触媒活性が向上した (!)。
興味深いことに、Pd分散度は66%から3%に激減している。
これはLean条件ではCeO₂状のPdがPdO_xに酸化されて失活しやすいのに対して、Pd分散度が低くなると金属状態のPdが保持されやすいことが原因だと考えられる[1]。
- Pd/CeO₂はstoichiometryの480-560°Cで活性の温度に対する上昇が抑えられている。
触媒の何らかの構造変化があったものと予想される。
- Ru/CeO₂はleanにおいて活性の温度に対する上昇が抑えられている。
Fig. 2の掲示変化をみると、lean条件では20 min放置しても活性が徐々に下がり続けている。
これも触媒の構造変化によるものと思われる。

[1] A. Satsuma, R. Sato, K. Osaki, K. Shimizu, Catal. Today, in press

Pd/CeO₂ および Ru/CeO₂ 上での吸着 CO 種の FT-IR 測定と CO 酸化活性の評価

(名古屋工業大学) 羽田政明

1. 緒言

Pd/CeO₂ および Ru/CeO₂ において観察される SMSI の効果を解明することを目的として、400°C および 700°C で還元処理後の触媒について吸着 CO 種の FT-IR スペクトルの測定と CO 酸化活性の評価を行った。

2. 実験

【触媒】

含浸法により調製された 1wt% Pd/CeO₂(JRC-CEO-3:名古屋大学)および 1wt% Ru/CeO₂(JRC-CEO-3:大分大学)を使用した。

【吸着 CO 種の FT-IR 測定】

Disk 状に加圧成型した触媒サンプル(約 32mg/cm²)を石英製の IR セル中において、400Torr の水素ガス中で 400°C もしくは 700°C まで昇温し、同温で 1 時間、還元処理および加熱排気処理(1×10⁻³Pa)を行った後、室温まで冷却した。室温で CO ガスを 1Torr から 50Torr まで順次導入し、各導入圧力において吸着 CO 種の FT-IR スペクトルを測定した。

【CO 酸化活性評価】

CO 酸化反応は固定床流通式反応装置を使用して行った。触媒(10 or 50mg)を 5% H₂/He 流通下、400°C もしくは 700°C まで昇温し、同温で 1 時間、還元処理および 15 分間の He パージを行った後、He 中で室温まで冷却した。CO 酸化反応は、CO=0.5%、O₂=1.0%、He 希釈の混合ガス(50ml/min)を流通下、室温から 400°C まで 2°C/min の昇温速度で行った。10 分間隔でサンプリングした反応ガスをガスクロマトグラフ(カラム: Active Carbon)で定量分析した。

3. 結果および考察

【吸着 CO 種の FT-IR スペクトル】

(1) Pd/CeO₂ 触媒

図 1 に 400°C および 700°C での還元処理後に室温で Pd/CeO₂ に吸着させた CO 種の FT-IR スペクトルを示す。400°C での還元処理後において(図 1(A))、1600cm⁻¹ 以下に CeO₂ 表面に生成した carbonate 種に帰属できるピークと 1800cm⁻¹ 以上に Pd 表面に吸着した CO 種に帰属できるピークが検出された。これらのピークは導入する CO 圧力が高くなるとともに強度は強くなった。Pd 表面に吸着した CO 種のピークに着目すると、2076、2000、1960cm⁻¹ にピークが現れ、2076cm⁻¹ のピークは linear に吸着した CO 種(Pd⁰-CO)、2000、1960cm⁻¹ のピークは bridge 型に吸着した CO 種((Pd⁰)₂-CO) に帰属される。一方、700°C で還元処理を行った場合(図 1(B))、CeO₂ 表面に生成した carbonate 種および Pd 表面に吸着した CO 種に帰属できるピークが見られたが、そのピーク強度は 400°C 還元処理の場合と比較して弱くなった。特に 1800cm⁻¹ 以上の領域でのピーク強度の低下が著しく、また 400°C 還元処理後に見られた 2000cm⁻¹ のピークは消失した。CeO₂ 表面の carbonate 種に帰属できるピークも変化したことを考えると、700°C 還元処理により触媒の表面状態が大きく変化したものと考えられる。700°C での還元処理により SMSI が発現したものと推察される。

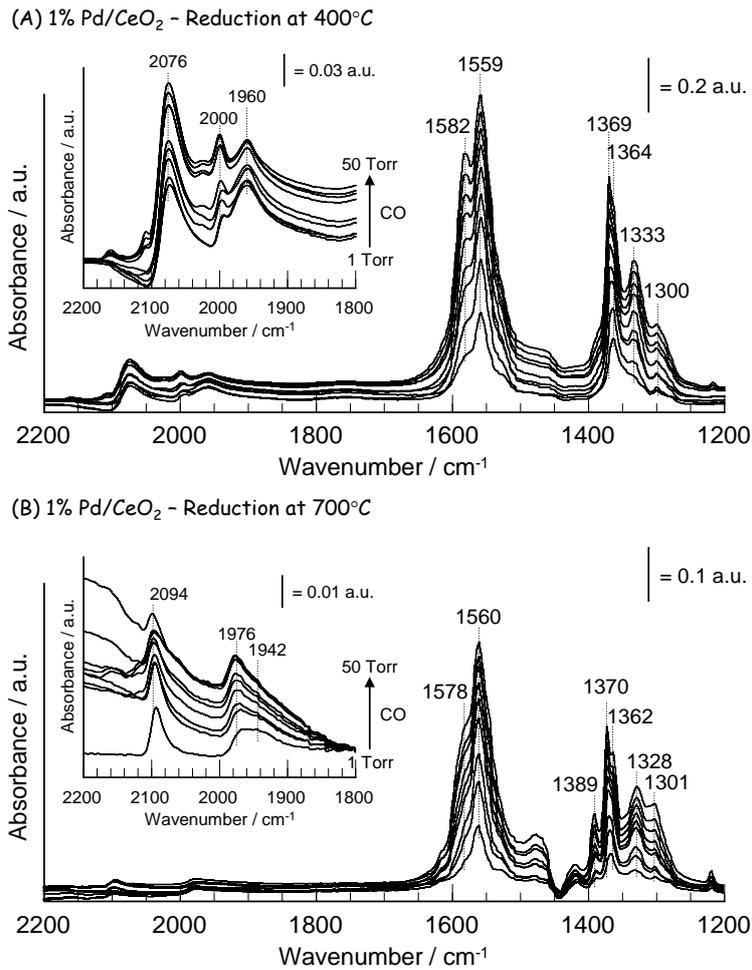


図 1 Pd/CeO₂ に吸着させた CO 種の FT-IR スペクトル

(2) Ru/CeO₂ 触媒

図 2 に 400°C および 700°C での還元処理後に室温で Ru/CeO₂ に吸着させた CO 種の FT-IR スペクトルを示す。Pd/CeO₂ の場合と同様に、1600cm⁻¹ 以下に CeO₂ 表面に生成した carbonate 種に帰属できるピークと 1800cm⁻¹ 以上に Ru 表面に吸着した CO 種に帰属できるピークが検出された。図 2(A) と 2(B) の比較から明らかなように、CeO₂ 表面に生成した carbonate 種のピーク強度が 700°C での還元により若干強くなったが、Ru 表面上に吸着した CO 種のピークに顕著な変化は見られず、いずれの還元温度においても linear に吸着した CO 種(Ru⁰-CO) のピークが主に観察された。以上の結果より、Ru/CeO₂ 触媒においては 700°C での還元処理による SMSI の発現はないものと考えられる。

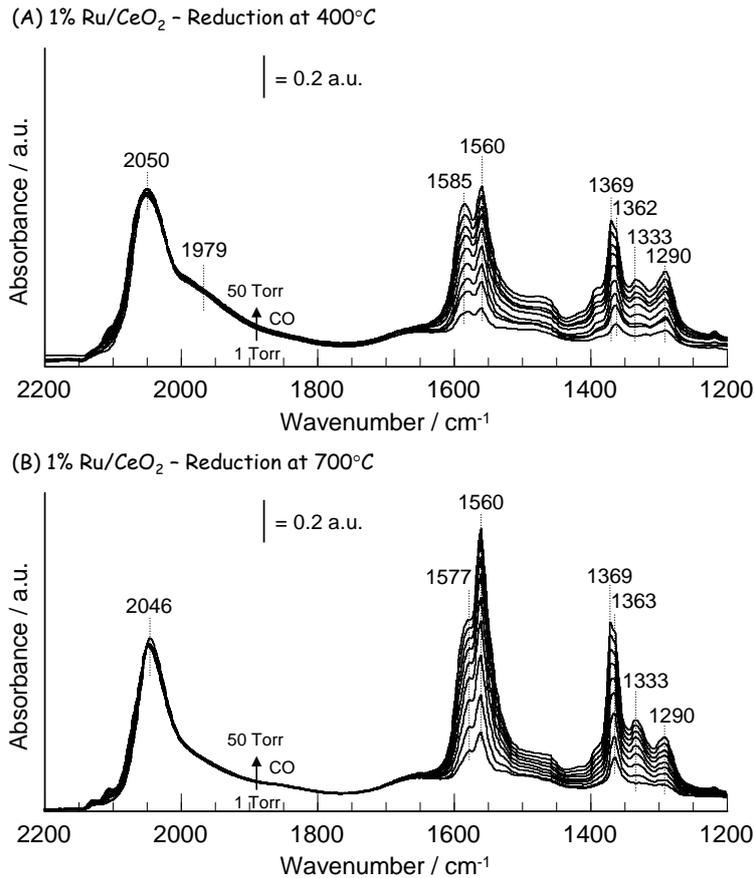


図2 Ru/CeO₂に吸着させたCO種のFT-IRスペクトル

【CO酸化活性】

図3に400°C(●,○)および700°C(▲,△)で還元処理したPd/CeO₂とRu/CeO₂の異なるW/F条件(触媒量:50(●,▲) or 10mg(○,△))で測定したCO酸化活性をまとめる。図から明らかなように、W/F条件に関わらず、Pd/CeO₂およびRu/CeO₂とも700°Cでの還元処理後の方がCO酸化活性は低くなった。特にPd/CeO₂では700°C還元による活性低下の傾向が顕著に見られ、W/Fが小さいほど活性低下の程度は大きくなった。上述した吸着CO種のFT-IR測定の結果と合わせると、これはPdとCeO₂のSMSI効果によるものと考えられる。

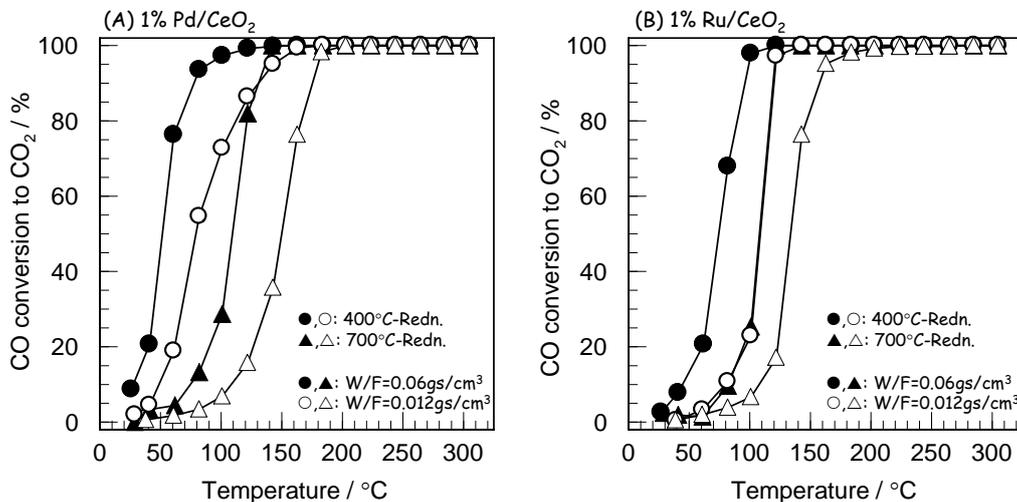


図3 異なるW/F条件で測定したPd/CeO₂およびRu/CeO₂のCO酸化活性

I-6 脱水素環化反応によるインドールの合成に対する 参照触媒セリア担持ルテニウム触媒の活性評価

わ だ けんじ しむらしゅん みうらひろき ほそかわさぶろう いのうえまさし
(京大院工)○和田健司・志村 俊・三浦大樹・細川 三郎・井上正志

1. 緒言

反応後の触媒の分離，回収，再利用が容易であり，多様な有機合成反応に対して高活性を示す固体触媒の開発が求められている．近年，Ru/CeO₂ 触媒が，アルコール液相酸化反応¹⁾等に加えて，様々な C-C，C-O および C-N 結合生成を伴う液相有機合成反応²⁾に有効であることが見出されている．本研究では，アミノ基を有するアルコールの脱水素環化によるインドール合成反応³⁾等を対象として，参照触媒セリア担持ルテニウム触媒の活性評価を行い，水素還元前処理条件の影響等を検討した．

2. 実験

[触媒調製]

触媒学会参照触媒 Ru/CeO₂ (Ru 1.0 wt%，以下 Ru(1)/CeO₂-J(焼成温度(°C))と表記) をそのまま，あるいは空気中所定温度で 30 min 焼成してから用いた．比較のため，沈殿法で調製したセリアに Ru(acac)₃ (1.0 wt% as Ru) の THF 溶液を室温で含浸担持し，空気中所定温度で 30 min 焼成して触媒を調製した (以下 Ru(1)/CeO₂-A(焼成温度(°C))と表記)．

[触媒の水素還元前処理]

水素還元前処理を行う場合には，所定量の触媒を反応容器に充填後，水素雰囲気下 150 °C で 1 h 保持し，さらに同温度で 1 h 真空排気した後に，反応試験を行った．400 °C あるいは 700 °C で水素還元する場合には，触媒 200 mg を水素気流下 (70 ml/min)，10 °C/min で昇温し，所定温度で 1 h 保持した．その後触媒を反応容器に充填し，再度水素雰囲気下 150 °C で 1 h 保持し，1 h 真空排気した．

[反応試験]

磁気回転子を入れた還流冷却装置付 20 cm³ Pyrex 製反応容器を用いて反応を検討した．生成物の同定および定量分析は GC-MS，GC によって行った．

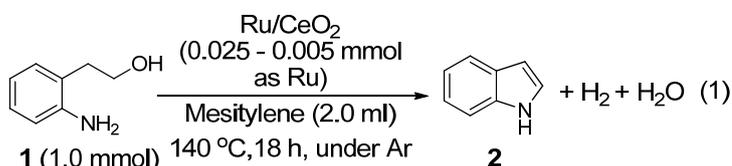
3. 結果と考察

1) 脱水素環化によるインドール合成反応

2-(2-アミノフェニル)エタノール (**1**，1.0 mmol) の脱水素環化によるインドール(**2**)への変換反応は，200 °C 程度で焼成した Ru(2)/CeO₂-A 触媒存在下，メシチレン溶媒中 140 °C で円滑に進行した (式1，および表1, entry 3)³⁾．なお Ru/CeO₂ 触媒は反応後に洗浄，再焼成することによって顕著な活性低下を伴うことなく再利用可能であり，熱時濾過試験によって不均一系触媒として機能することが判明している．

本反応に参照触媒 Ru(1)/CeO₂-J を適用したところ (表1, entries 4-7)，配布された触媒をそのまま用いた際には 66% と比較的高い収率で **2** が得られた (entry 4)．一方，参照触媒を 200 °C で焼成したところ (entry 5, Ru(1)/CeO₂-J(200))，従来法触媒 (Ru/CeO₂-A, entry 8) をやや下回る活性を示し，さらに焼成温度を上げるにつれて活性が低下した．

一方，焼成処理した Ru/CeO₂-J 触媒に水素還元前処理を施すことによって，触媒活性が顕著に増大し，従来法触媒を若干上回る収率で **2** を与えた (表2, entries 2-7，触媒活性を適切に比較するため，entry 5 以下では触媒量を



50 mg (0.005 mmol as Ru)に減らして検討している). 特に, 150 °Cと低温での還元処理が有効であり, 400 °Cまで還元処理温度を上げても触媒活性はほぼ維持されたが (entries 4, 7), 700 °Cまで上げると活性が著しく低下した (entry 8).

Table 1. Effects of various Ru/CeO₂ catalysts on the synthesis of indole via dehydrogenative *N*-heterocyclization

Entry	Catalyst ^a	Yield of 2 (%)
1	None	Trace
2	CeO ₂	8
3	Ru(2)/CeO ₂ -A(200) ^b	84
4	Ru(1)/CeO ₂ -J	66
5	Ru(1)/CeO ₂ -J(200)	50
6	Ru(1)/CeO ₂ -J(400)	43
7	Ru(1)/CeO ₂ -J(600)	38
8	Ru(1)/CeO ₂ -A(200)	66

^aCatalyst 125 mg (0.013 mmol as Ru). ^bCatalyst 125 mg (0.025 mmol as Ru).

Table 2. Effects of the pre-reduction of Ru/CeO₂ catalysts

Entry	Catalyst ^a	Reduction Temp. (°C)	Yield of 2 (%)
1	Ru(1)/CeO ₂ -J	150	63
2	Ru(1)/CeO ₂ -J(200)	150	80
3	Ru(1)/CeO ₂ -A(200)	150	72
4	Ru(1)/CeO ₂ -J ^b	150	22
5	Ru(1)/CeO ₂ -J(300) ^b	150	27
6	Ru(1)/CeO ₂ -A(300) ^b	150	26
7	Ru(1)/CeO ₂ -J ^b	400	21
8	Ru(1)/CeO ₂ -J ^d	700	7

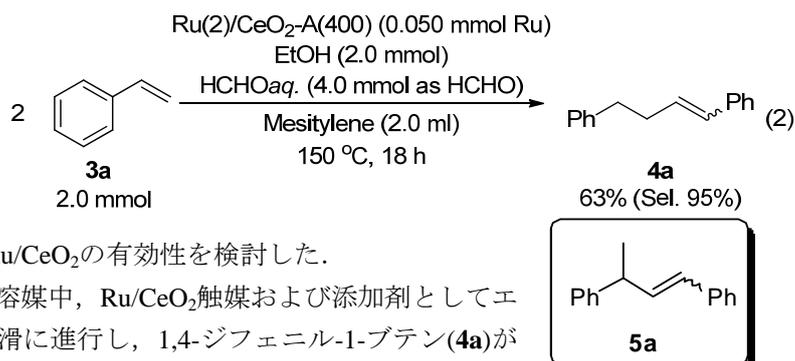
^aCatalyst 125 mg (0.013 mmol as Ru). Catalysts were reduced at 150 °C for 1 h followed by evacuation at 150 °C for 1 h just before uses. ^bCatalyst 50 mg (0.005 mmol as Ru).

2) スチレン類の直鎖選択的二量化反応

アルケンの二量化反応は高級オレフィンの合成に有効な最も原子効率の高い重要な方法であるが, 最近我々は, Ru/CeO₂触媒がスチレン類の直鎖選択的二量化反応に有効であることを見出した⁴⁾. そこで本反応に対する参照触媒Ru/CeO₂の有効性を検討した.

スチレンの二量化反応は, メシチレン溶媒中, Ru/CeO₂触媒および添加剤としてエタノールあるいはホルマリン共存下で円滑に進行し, 1,4-ジフェニル-1-ブテン(**4a**)が選択的に得られ, 分岐型生成物**5a**の生成はほとんど認められなかった (式2)⁴⁾. 一方, ジメチルアセトアミド溶媒中で反応を行うと, 1,3-ジフェニル-1-ブテン(**5a**)が選択的に得られた.

本反応に400 °Cで焼成した参照触媒Ru(1)/CeO₂-J(400) (2.5 mol% as Ru) を用いたところ**4a**の収率は22% (選択率88%) にとどまり, Ru(acac)₃を前駆体として調製したRu(1)/CeO₂-A(400)触媒による収率 (30%, 選択率91%) を下回った.



4. まとめ

以上, 液相有機合成反応に対する参照触媒Ru/CeO₂の有効性を検討した. 参照触媒を焼成後に比較的低温 (150~400 °C) で水素還元前処理を施すことにより, インドール合成に対して従来法触媒を上回る活性を示したが, 700 °Cと高温で水素還元すると顕著に活性が低下した.

- 1) S. Hosokawa, Y. Hayashi, S. Imamura, K. Wada, M. Inoue, *Catal. Lett.*, **129** (2009) 394.
- 2) 例えば H. Miura, K. Wada, S. Hosokawa, M. Inoue, *Chem. Eur. J.*, **16** (2010) 4186.
- 3) S. Shimura, H. Miura, K. Wada, S. Hosokawa, S. Yamazoe, M. Inoue, *Catal. Sci. Technol.*, DOI: 10.1039/C1CY00235J.
- 4) 志村, 三浦, 和田, 細川, 井上, 第 108 回触媒討論会講演予稿集, 1H02 (2011).

緒言 セリア担持金属触媒の還元性および担体の塩基性質を調査する目的で、 H_2 -TPR および CO_2 -TPD を行った。

実験 試料には配布された $Ru(1wt\%)/CeO_2$ および $Pd(1wt\%)/CeO_2$ を用いた。昇温装置には日本ベル製 BELCAT を用い、今回は検出器はともに TCD のみとした。

H_2 -TPR : 試料約 0.12 g を石英ガラス製セルに封入し、乾燥空気気流中で 400 °C まで昇温し 1 時間焼成した。その後試料を 50 °C まで冷却し、 H_2 (5vol%)/Ar 気流中、10 K/min の昇温速度で 850 °C まで昇温した。モレキュラーシーブトラップの後方にある TCD によって水素消費を検出し、消費量を算出した。

CO_2 -TPD : 試料約 0.1 g を石英ガラス製セルに封入し、 H_2 (5vol%)/Ar 気流中で 400 °C あるいは 700 °C まで昇温し 1 時間還元した。その後試料を 50 °C まで冷却し、 CO_2 (100vol%) を 1 時間流通して試料に吸着させた。He でセルをパージし CO_2 脱離がみられなくなり次第 10 K/min の昇温速度で 700 °C まで昇温した。

結果

H_2 -TPR

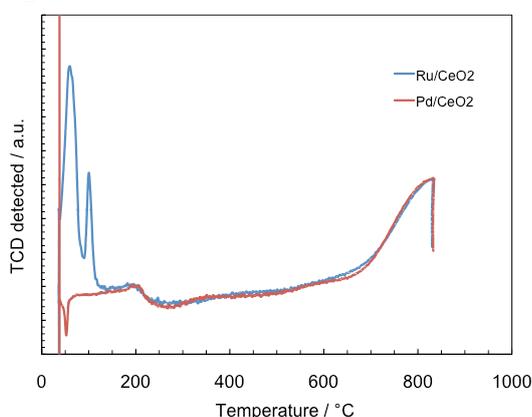


Fig. 1 H_2 -TPD profiles.

Fig.1 に両試料の TPD プロファイルを示す。100 °C までの還元ピークに差が認められ、200 °C 以降 (Peak3, 4) はほぼ同等の曲線を描いた。したがって、Peak3,4 が CeO_2 の還元由来のもと考えられ、担持金属種による変化はそれほどみられなかった。Table にそれぞれのピークを定量した算出結果を示す。Ru/ CeO_2 の Peak1, 2 は含まれる Ru 量の 2.5 倍程度となっており、RuOx の還元で使用された水素であろうと予想される。

Table The amount of H_2 consumed.

Sample	Metal / μmol	Ce / μmol	Peak1 / μmol	Peak2 / μmol	Peak3 / μmol	Peak4 / μmol
Ru/ CeO_2	12.4	721	25.7	6.01	4.08	42.1
Pd/ CeO_2	11.5	701	1.89	-	5.36	43.4

CO_2 -TPD

Fig.2,3 には、それぞれ Ru/ CeO_2 、Pd/ CeO_2 の CO_2 -TPD プロファイル、および金属還元温度依存性を調べた結果を示す。両試料ともに同じプロファイルを描き温度依存性を示し、脱離総量もほぼ等しかったことから、 CO_2 吸着点となる塩基点は担体の CeO_2 にのみ存在しているものと推察される。また CeO_2 からの CO_2 脱離に対する前処理温度依存性を検討する必要があるが、現在までのところ金属種による塩基性変化はそれほどみられないと思わ

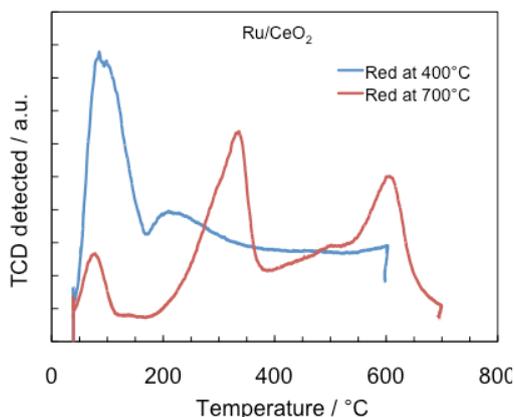


Fig. 2 CO_2 -TPD from Ru/ CeO_2 .

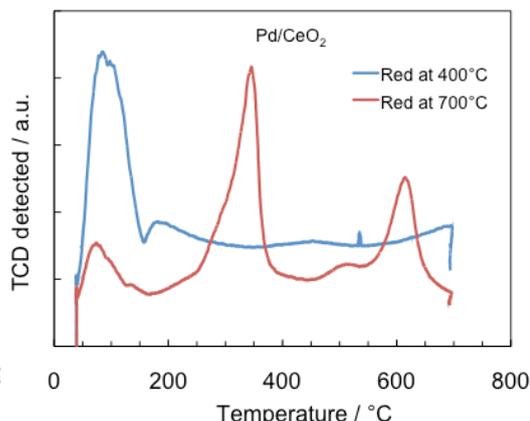


Fig. 3 CO_2 -TPD from Pd/ CeO_2 .

れる。引き続き、MS 検出器により CO の脱離の確認を行い、酸素欠陥サイト形成と金属種の影響を調べる。

アンモニア昇温脱離

(鳥取大学) 曾田智子, ○片田直伸

目的 酸化セリウム担持金属触媒の酸性質を評価するため、アンモニア昇温脱離(TPD)測定を行った。試料が着色しているので赤外は用いず、従来の質量分析計による測定を行った。

実験 送付された試料約0.1 gを日本ベル製TPD-AT-1型昇温脱離装置の石英セル(内径10 mm)にセットし、 H_2 ($60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 1 atm)流通下、還元温度[673 K (400°C)または973 K (700°C)]まで 10 K min^{-1} で昇温し、到達温度で1 hr保った。その後 H_2 を流通させたまま373 K (100°C)まで放冷した後に真空脱気し、100 Torr (1 Torr = $1/760 \text{ atm} = 133 \text{ Pa}$)の NH_3 を導入して30 min間吸着させ、その後30 min間脱気した後に He $0.041 \text{ mmol s}^{-1}$ (298 K, 25°C, 1 atmで $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ に相当する)を減圧(100 Torr, 13.3 kPa)を保ちながら流通させ、373 Kで30 min保った後に試料床を 10 K min^{-1} で1073 K (800°C)まで昇温し、出口気体を質量分析計(ANELVA M-QA 100F)で分析した^{1,2)}。W/Fは 13 kg s m^{-3} である。終了後に1 mol % $-NH_3/He$ 標準ガスをさらにヘリウムで希釈して NH_3 濃度0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 mol %, 合計流量が $0.041 \text{ mmol s}^{-1}$ となるようにして検出器に流通させ、スペクトルを記録し、アンモニア($m/e = 16$)の検量線を作成して検出器強度を補正した。酸強度分布は既報³⁾にしたがって算出した。

結果 以後に示す脱離ピークはアンモニアに由来することを、いくつかの質量数の質量スペクトルを調べて確認した。図1にアンモニアTPDスペクトルを示す。担持Pd, Ru触媒とも、400°C還元(M/CeO₂-400と示す。以下同様。)ではアンモニアの脱離ピークはほとんど現れず、700°C還元(あるいは高温処理)によってピークが出現した。ピーク面積から求めた酸量と、これをBET表面積⁴⁾で割った酸点の表面密度を表1に示した。表1に記したほどの精度はないが、計算の便のために有効数字を多めに記している。また図2に酸強度分布を示した。

重量あたりの酸量は、700°C処理後には $0.03 \sim 0.04 \text{ mol kg}^{-1}$ であった。PdおよびRu担持量(1 wt%)がそれぞれ 0.09 および 0.1 mol kg^{-1} なので、酸点は金属原子よりやや少ないことを記しておく。また酸点の表面密度は 1 nm^2 あたり0.5個程度であった。

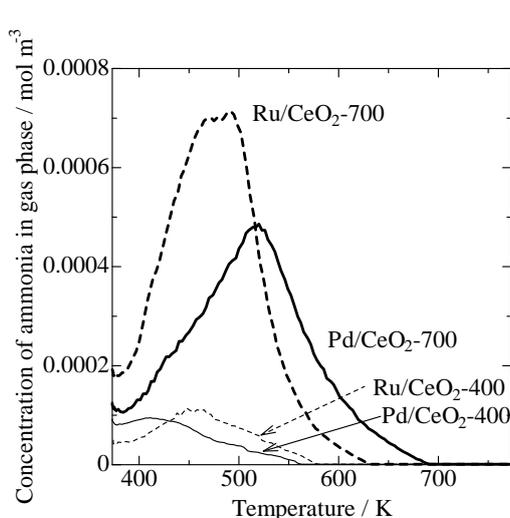


図1: アンモニアTPDスペクトル

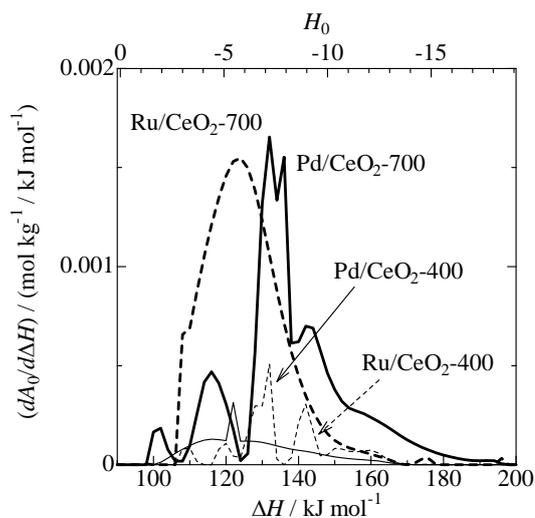


図2: 酸強度分布

表 1: 酸量

触媒	酸量/ mol kg ⁻¹	酸点の表面密度/ nm ²
Pd/CeO ₂ -400	0.00557	0.0340
Pd/CeO ₂ -700	0.03154	0.5411
Ru/CeO ₂ -400	0.00638	0.0449
Ru/CeO ₂ -700	0.03928	0.6552

1) 片田, 丹羽, ゼオライト, **21**, 45 (2004).2) N. Katada and M. Niwa, *Catal. Surveys Asia*, **8**, 161 (2004).3) N. Katada, T. Tsubaki and M. Niwa, *Appl. Catal., A: Gen.*, **340**, 76 (2008).

4) 柳原, 大崎, 大山, 薩摩, 本討論会(2011).

(北海道大) ^{たけぐち}竹口 ^{たつや}竜弥・^{たかはし}高橋 ^{ひろき}弘樹

【緒言】 貴金属の分散度は触媒寿命や活性を考える上で重要なファクターである。分散度は一般に、CO パルス吸着法によって測定される。しかしながら、CeO₂ を含む担体を用いた場合、CeO₂ から放出された格子酸素により CO が酸化され、生成した CO₂ が CeO₂ の塩基点に吸着するため、正確な分散度を測定するのが困難である。そこで本研究では、O₂-CO₂-H₂-CO パルス吸着法により¹⁾、分散度を測定し、その際の吸着種を拡散反射フーリエ変換赤外分光 (DRIFT) 法による測定を試みた。

【実験】 触媒は、配布された 1wt%Pd/CeO₂ 及び 1wt%Ru/CeO₂ を用いた。O₂-CO₂-H₂-CO パルス吸着は、Quantachrome ChemBET 3000 を用い、DRIFT 法には JASCO FT/IR-6100 を用いた。

O₂-CO₂-H₂-CO パルス吸着は以下の手順で行った。

- 1) 約 100 mg のサンプルをガラス管に入れた。
- 2) O₂ を流し、10 K/min で 300°C まで加熱し、10 分間保持した。
- 3) 室温まで冷却後、He を 5 分間流した。
- 4) 5%H₂/Ar を流しながら、10 K/min で 300°C まで加熱した。
- 5) 室温まで冷却後、He を 5 分間流した。
- 6) O₂ を 5 分間流した。
- 7) CO₂ を 5 分間流した後、He を 5 分間流した。
- 8) 5%H₂/Ar を流しながら、20 分間かけて 150°C まで加熱し、20 分間保持した。(文献 1 では室温)
- 9) 0.288 μL の CO を、一定の値の強度が得られるまで 2 分ごとにパルスした。

上記のような手順により、CeO₂ 表面を CO₂ で被覆することで、貴金属上にだけ CO を吸着させ、分散度の測定を試みた。

【結果】 Table 1 に、O₂-CO₂-H₂-CO パルス吸着法によって得られた Pd 及び Ru の分散度を示す。Pd の分散度は 23.8, Ru の分散度は 85.5 % であった。O₂-CO₂-H₂-CO パルス吸着法を用いることにより、CeO₂ 上の貴金属の見かけの分散度を測定することができた。

上記操作法の各ステップでの FTIR スペクトルを測定した。金属担持量が少ないためか、CeO₂ 上にだけ CO₂ が吸着し、貴金属上に CO が吸着するという現象は観測できなかった。そこで、5%H₂/Ar 中 150°C で還元操作の妥当性を検討するために、Fig.1 に、操作(5)をリファレンスとした IR スペクトルを示す。(a)は CO₂ 処理後、(b)は CO₂ 処理を行った後に 5%H₂/Ar 中 150°C で還元した後の IR スペクトルである。CO₂ 処理後には CO₂ 吸着を示すピークが 2300 から 2400 cm⁻¹ に観測された。しかしながら、5%H₂/Ar 中 150°C で還元すると、むしろ、吸着 CO₂ が減少することがわかった。CO₂ の吸着はあまり、強くないことが示唆されるが、正確な分散度の評価には、さらなる実験条件の検討が必要である。

Table. Dispersion of Pd and Ru.

Catalyst	Dispersion/ %
1wt% Pd/CeO ₂	23.8
1wt% Ru/CeO ₂	85.5

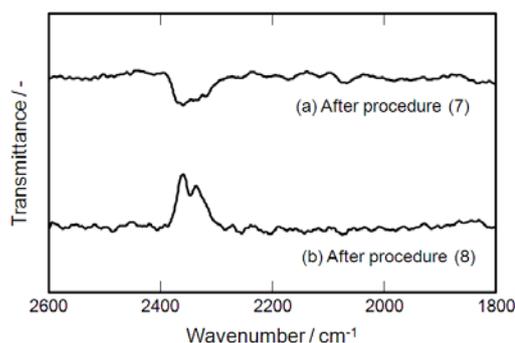


Fig.1 FTIR spectra of Pd/CeO₂ after CO₂ treatment (a) and reduction at 150°C under 5% H₂/Ar (b). Both spectra were referenced to reduced Pd/CeO₂ at 300°C.

1) Tatsuya Takeguchi, et. al, *Appl. Catal. A*, **293**, pp. 91 - 96 (2005).

I-10 Ru/CeO₂ 触媒の Ru K 端 XAFS 測定

(島根大) 久保田 岳志

1. 緒言

SMSI 効果がみられる Ru/CeO₂ 触媒について 400°C および 700°C で還元処理した試料の XAFS 測定を行った。

2. 実験

含浸法により調製された 1wt% Pd/CeO₂ を適切な厚みとなるよう錠剤成型し、ガラス製閉鎖循環系反応装置を用いて 400°C および 700°C で還元処理を行った。水素圧は 40kPa とした。還元後に気相を排気し、ポリイミドのフィルムを窓材としたガラスセルに移した。

XAFS の測定は電離箱を用いた透過法で行い、解析には Rigaku-REX2000 を使用した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に CeO₂ 担持 Ru 触媒の Ru K 端 XANES スペクトルを示す。いずれの処理温度でも金属に特徴的なスペクトルの構造をとっており、既報[1]の Ru 化合物のスペクトルと比較しても Ru の金属微粒子が形成されていることが確認できる。

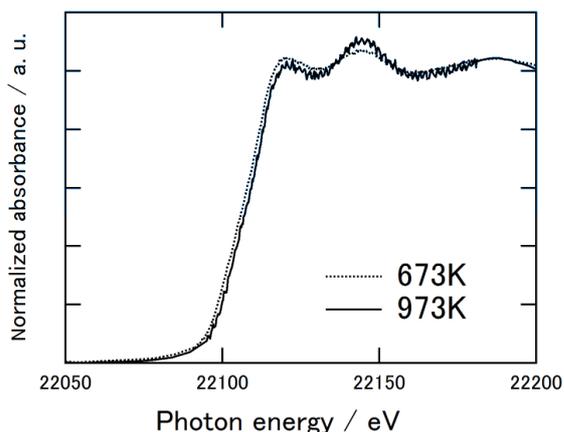


Fig.1 Ru K-edge XANES spectra of Ru/CeO₂ catalysts reduced at 673K (dotted line) and 973K (solid line).

Fig. 2 に CeO₂ 担持 Ru 触媒の Ru K 端 EXAFS フーリエ変換を示す。0.25nm 近傍にピークが確認できるが、これは XANES との比較から、Ru-Ru 殻に帰属できる。高温で還元した試料では予想

された通りピークの強度が強くなり、高温還元によって金属 Ru 粒子のシンタリングが進行していることが確認できる。

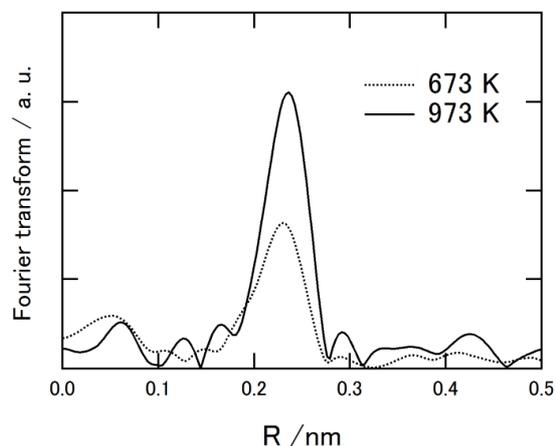


Fig.2 Fourier transforms of Ru K-edge EXAFS oscillation of Ru/CeO₂ catalysts reduced at 673K (dotted line) and 973K (solid line).

Ru-Ru 殻の範囲をカーブフィットによって解析し、得られた構造パラメータを Table に示す。高温還元により配位数が大きく増加していることが確認された。

Table Structural parameters of Ru/CeO₂ catalysts derived from EXAFS analysis.

	N	R/nm	DW/nm	ΔE/eV	Rf/%
Ru foil	12	0.268	-	-	-
Ru/CeO ₂ 673K	3.9	0.261	0.0091	-6.7	4.5
973K	6.7	0.265	0.0088	-3.2	1.6

[1] S. Altvasser, R. Glaser, AS Lo et al., Microporous and Mesoporous Materials, 89, 109 (2006)

固体酸触媒上での *n*-ブタン骨格異性化反応

(北海道大) ^{ひらやま じゅん} ○平山 純・^{かみや ゆういち} 神谷 裕一

【緒言】

本実験では、各種参照触媒上での *n*-ブタン骨格異性化反応を行った。アルカン骨格異性化反応の反応機構として、分子内炭素移動による単分子機構と分子間での炭素移動を伴う二分子機構が知られている。*n*-ブタン骨格異性化反応において、前者はエネルギー的に不安定な一級カルベニウムイオン中間体を、一方、後者はより安定な二級カルベニウムイオンを経て進行する。酸強度の影響がより顕著に現れると予想される単分子機構の寄与をできる限り大きくするために、本実験では水素ガス共存下で反応を行った。

【実験】

n-ブタン骨格異性化反応は、常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。反応管はパイレックスガラス製、内径 8 mm のものを使用した。触媒は反応前に 773 K で 4 時間焼成した。Pt/Al₂O₃ (Pt: 0.5 wt%) は H₂PtCl₆ と γ-Al₂O₃ (Aerosil Alu C) から含浸法で調製し、523 K で 1 時間焼成、その後、NaBH₄ 還元して反応に用いた。

触媒 300 mg と Pt/Al₂O₃ 75 mg (固体酸触媒の 0.25 重量倍) を乳鉢で 5~6 分混合した後、反応管に充填した。H₂/He 流通下 (H₂:He=10:90, 10 ml min⁻¹), 623 K で 1 時間、前処理を行った。その後 H₂/He 流通下で反応温度 (588 K) まで温度を下げた。温度が安定したことを確認した後、反応ガス (*n*-C₄H₁₀:H₂:He=5:50:45, 10 ml min⁻¹) に切り替えて反応を開始した。反応開始から 5 分経過したところで、反応管出口ガス (0.1 ml) を採取し、GC-FID (Shimadzu 8A, VZ-10, 2 m) で分析した。反応温度 573 および 603 K では、触媒量をそれぞれ 500 および 200 mg とし、それらの 0.25 重量倍の Pt/Al₂O₃ と混合して反応を行った。

【結果】

固体酸触媒のみ (Pt/Al₂O₃ を混合せず) で反応を行ったところ、反応温度 623 K では高活性を示すと予想された JRC-Z5-90H においてもほとんど進行しなかった。また、JRC-Z-HB150 では全く進行しなかった。なお、当研究室で調製した 50 wt% H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂ は、573 K において転化率 36% を与えた (触媒量 500 mg)。

今回、検討した参照触媒において固体酸触媒のみでは反応がほとんど進行しなかったため、Pt/Al₂O₃ を物理混合して反応を行った。Pt 触媒共存下では、*n*-ブタンの脱水素によるブテン生成を経た二元機能反応が進行するので¹⁾、固体酸触媒のみの場合よりも温和な条件で反応が進行する。表 1 に 588 K での転化率、選択率、*n*-ブタンから *iso*-ブタンへの一次反応速度定数 (*k*_{iso-C4}) をまとめた。*k*_{iso-C4} (588K) の序列は、JRC-Z5-90H > JRC-Z-HB150 > JRC-Z-HY5.5 > JRC-SM-2 ≈ JRC-SAH-1 であった。この序列は、573 K, 603 K でも同じであった。

iso-ブタンへの選択率は JRC-Z5-90H, JRC-Z-HY5.5 が約 40% と高く、それら以外は 25% 程度であった。また *iso*-ブタン選択率は、触媒によらず反応温度に伴い上昇した (図 1)。とりうる中間体の安定性から、単分子機構と二分子機構では後者においてクラッキングが容易に進行すると考えら

れる。また、固体酸触媒 ($\text{CS}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, WO_3/ZrO_2) 上での *n*-ブタン骨格異性化反応において、反応温度の上昇とともに単分子機構の寄与が大きくなることが報告されている²⁾。今回、反応を行った触媒群においても、反応温度の上昇とともに単分子機構の寄与が大きくなり、その結果、*iso*-ブタン選択率が上昇したと考えた。

表 1 *n*-ブタン異性化反応の転化率, 選択率, k_{iso-C4} および E_{iso-C4}

Catalyst	k_{iso-C4} / $\text{mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$	Selectivity/%				Conv. /%	E_{iso-C4} / kJ mol^{-1}
		C ₁	C ₂	C ₃	<i>iso</i> -C ₄		
JRC-Z5-90H	0.28	8	34	20	38	(15)	165
JRC-Z-HB150	0.18	8	42	21	28	(13)	220
JRC-Z-HY5.5	0.08	9	29	22	40	(4)	182
JRC-SM-2	0.06	11	40	27	23	(6)	185
JRC-SAH-1	0.06	12	35	28	25	(5)	170
Pt/Al ₂ O ₃	0.20	12	49	32	6	(16)	170

固体酸触媒 ; 300 mg, Pt/Al₂O₃ ; 75 mg, 前処理 ; 623 K(He: H₂=9:1, 10 ml min⁻¹),

反応温度 ; 588 K, 反応ガス ; (*n*-C₄H₁₀:H₂:He=5:50:45, 10 ml min⁻¹)

k_{iso-C4} のアレニウスプロット (図 2) から見かけの活性化エネルギー (E_{iso-C4} , 表 1) を求めたところ, JRC-Z5-90H (165 kJ mol⁻¹) > JRC-SAH-1 (170 kJ mol⁻¹) > JRC-Z-HY5.5 (182 kJ mol⁻¹) ≈ JRC-SM-2 (185 kJ mol⁻¹) > JRC-Z-HB150 (250 kJ mol⁻¹) となり, 一般的に言われている酸強度の序列とおおむね一致した。JRC-Z-HB150 は著しく高い E_{iso-C4} を与えたが, その理由は今のところ分かっていない。

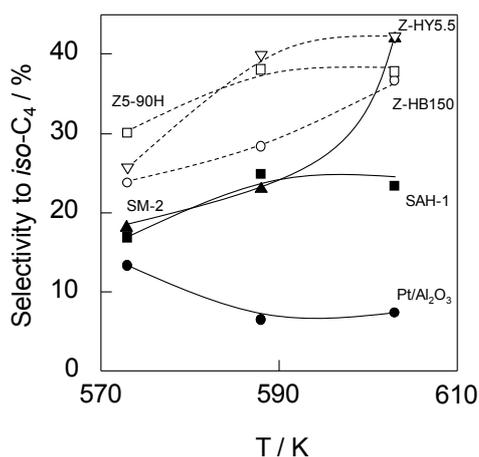


図 1 *iso*-ブタン選択率の反応温度依存性.

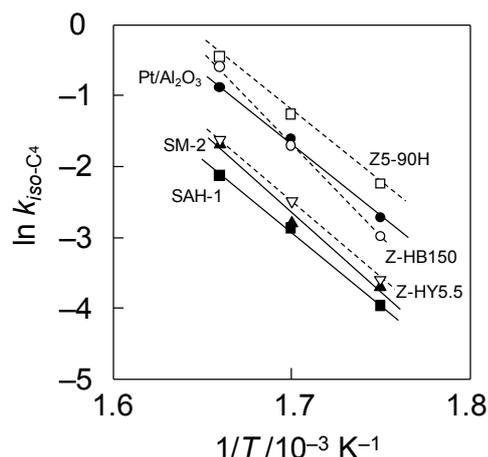


図 2 アレニウスプロット

1) K. Na, T. Iizaki, T. Okuhara, M. Misono, J. Mol. Catal. A, 115 (1997) 449.

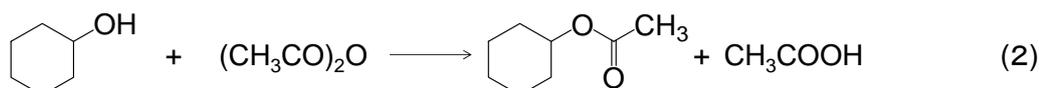
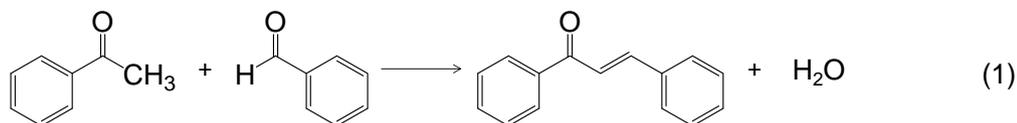
2) T. Echizen, T. Suzuki, Y. Kamiya, T. Okuhara, J. Mol. Catal. A, 209 (2004) 145.

クライゼン・シュミット縮合とアルコールのアセチル化反応

(北大触セ) 志村 勝也・清水 研一

緒言

5種類の固体酸触媒(JRC-SM-2, JRC-SAH-1, JRC-Z5-90H, JRC-Z-HB150, JRC-Z-HY-5.5)のよりケトンとアルデヒドのクライゼン・シュミット縮合(式1)およびアルコールのアセチル化反応(式2)を行った。



実験

クライゼン・シュミット縮合はアセトフェノン (2 mmol), ベンズアルデヒド (2 mmol), 触媒(50 mg), *o*-キシレン溶媒(1 mL)をバッチ式反応器に入れ, N₂雰囲気下 135°Cで行った。アルコールのアセチル化反応はシクロヘキサノール (1 mmol), 無水酢酸 (1.2 mmol), 触媒(50 mg), アセトニトリル溶媒(3 mL)用い, N₂雰囲気下 35-80°Cで行った。定性は GC-MS, 定量は GC-FID で内部標準法にて行った。なお, 触媒は, 空气中で焼成(300°C, 1 h)した後, 大気中で速やかに反応溶液に入れた。転化率 30%以下の条件で測定した主生成物の生成速度を各反応の反応速度とした。

結果と考察

各種固体酸触媒を用いて 135°Cで反応(1)を行った(Table 1)。すべての触媒で目的生成物であるカルコンが得られ, Z-HB150 が特に高い活性を示した(Table 1, Entry 1-5)。反応温度を 150°Cに上げると, カルコンの収率・選択率は低下した(Table 1, Entry 6)。

Table 1 Claisen-Schmidt condensation of acetophenone and benzaldehyde

Catalyst	<i>t</i> / h	Conversion / %		Yield / %	Selec. / %	Rate / mmol g ⁻¹ h ⁻¹
		acetophenone	benzaldehyde			
Z-HB150	1	30	31	19	63	7.6
SAH-1	4	25	27	20	81	2.0
Z-HY5.5	6	15	16	12	82	0.8
Z5-90H	6	14	22	11	76	0.7
SM-2	6	4	7	4	95	0.3
Z-HB150 ^a	0.5	29	30	9	31	7.0

^a Reaction temperature was 150°C.

Z-HB150 を用いて 50°Cで反応(2)を行ったところ, 目的の反応が高選択的に進行し, 22 h 後の酢酸シクロヘキシルの収率は 97%となった(Fig. 1)。反応(1)と同様に Z-HB150 が最も高い初速度を示した(Table 2)。Z-HB150 では 35~50°C, 他の 4 つの触媒では 65~80°Cの範囲で温度を変えて反応を行い, アレニウスプロットをとった(Fig. 2)。すべての触媒でアレニウスプロットはほぼ直線となった。活性化エネルギーは 46~70 kJ mol⁻¹と見積もられた。

Table 2 Acetylation of cyclohexanol over various catalysts

Catalyst	Rate ^a / mmol g ⁻¹ h ⁻¹	E _a / kJ mol ⁻¹
Z-HB150	9.1	46
Z5-90H	0.7	54
Z-HY5.5	0.6	63
SMH-1	0.4	70
SM-2	0.3	59

^a Reaction temperature was 65°C.

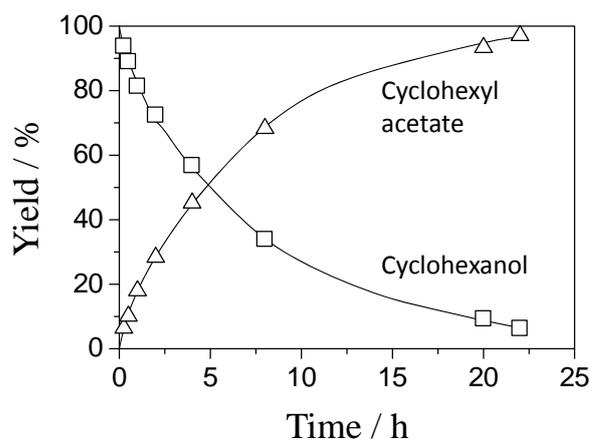


Fig. 1 Yield of cyclohexanol and cyclohexyl acetate for acetylation of cyclohexanol by Z-HB150 vs. time at 50°C.

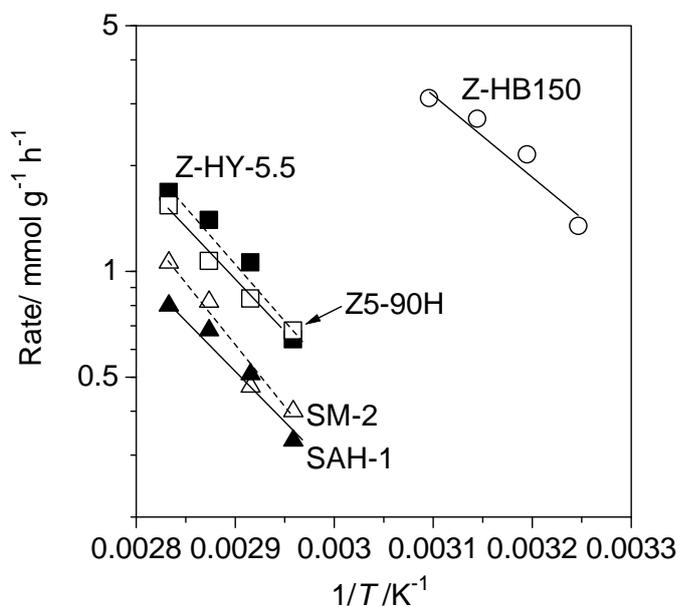


Fig. 2 Arrhenius plot for the formation rate of cyclohexyl acetate by various catalysts.

11-3

エタノールの脱水反応による参照触媒の活性評価

(北大触セ)村山 徹・上田 渉

1. 緒言

固体酸の触媒機能を評価するために、参照触媒(JRC-SM-2, JRC-SAH-1, JRC-Z-HY5.5, JRC-Z-HB150, JRC-Z5-90H)を使用して、エタノール脱水反応を検討した。

2. 実験方法

エタノールの脱水反応は、オンラインガスクロマトグラフ装置を備えた固定床流通式反応装置を用いて行なった。前処理としてマッフル炉を使い 773K で焼成した触媒 0.05 g をパイレックス管(10mmφ)に充填した。N₂ 流通下、10 K/min で 473K まで昇温した後、N₂(20 mL/min)をキャリアとして反応物であるエタノールを飽和蒸気圧(298K)で導入した。反応温度は、473K-573K の間で 25K 毎に変化させた。触媒の活性は、各温度に到達後 30 分後に評価した。反応物及び生成物の分析は、GC-TCD(カラム: MS-5A), GC-TCD(カラム: Porapak QS), GC-FID(カラム: Unicarbon A-400)により行い、入口ガスと出口ガスを N₂ を内部標準として計算した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に各触媒を用いてエタノールの脱水反応を行ったときの反応温度に対する転化率の結果を示した。各触媒とも反応温度の上昇とともに脱水反応が進行した。反応温度 473K における転化率の序列は、Z5-90H > Z-HY5.5 > Z-HB150 > SAH-1 > SM-2 であった。SM-2 を用いたとき、548K までは不活性であったが、573K で僅かに反応が進行した。

Fig.2 には、各反応温度における転化率とエチレン及びジエチルエーテルの選択率を示した。最も活性の高かった Z5-90H では、反応温度 498K まではジエチルエーテル、それ以上ではエチレンが主生成物であった。Z-HY5.5, HB150 は同様の傾向を示し、反応温度 523K まではジエチルエーテル、それ以上ではエチレンが主生成物であった。SAH-1 を用いたとき、473-573K における主生成物はジエチルエーテルであった。SM-2 を用いたとき、573K ではブテンの生成が確認された。

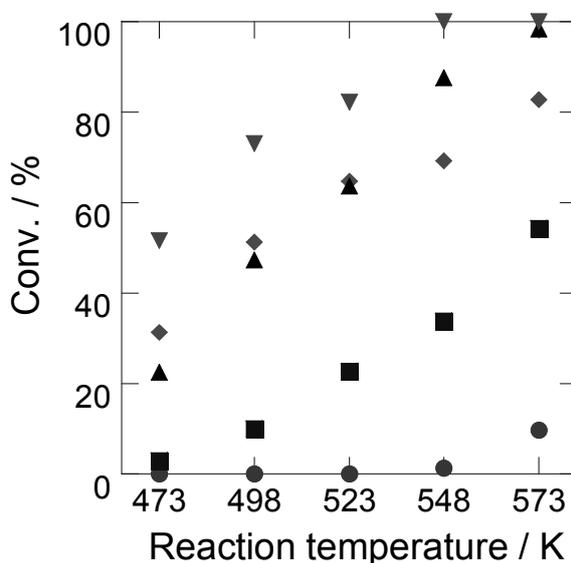


Fig. 1 Effects of reaction temperature on the conversion of ethanol over the solid acid catalysts. (●: JRC-SM-2, ■: JRC-SAH-1, ◆: JRC-Z-HY5.5, ▲: JRC-Z-HB150, ▼: JRC-Z5-90H)

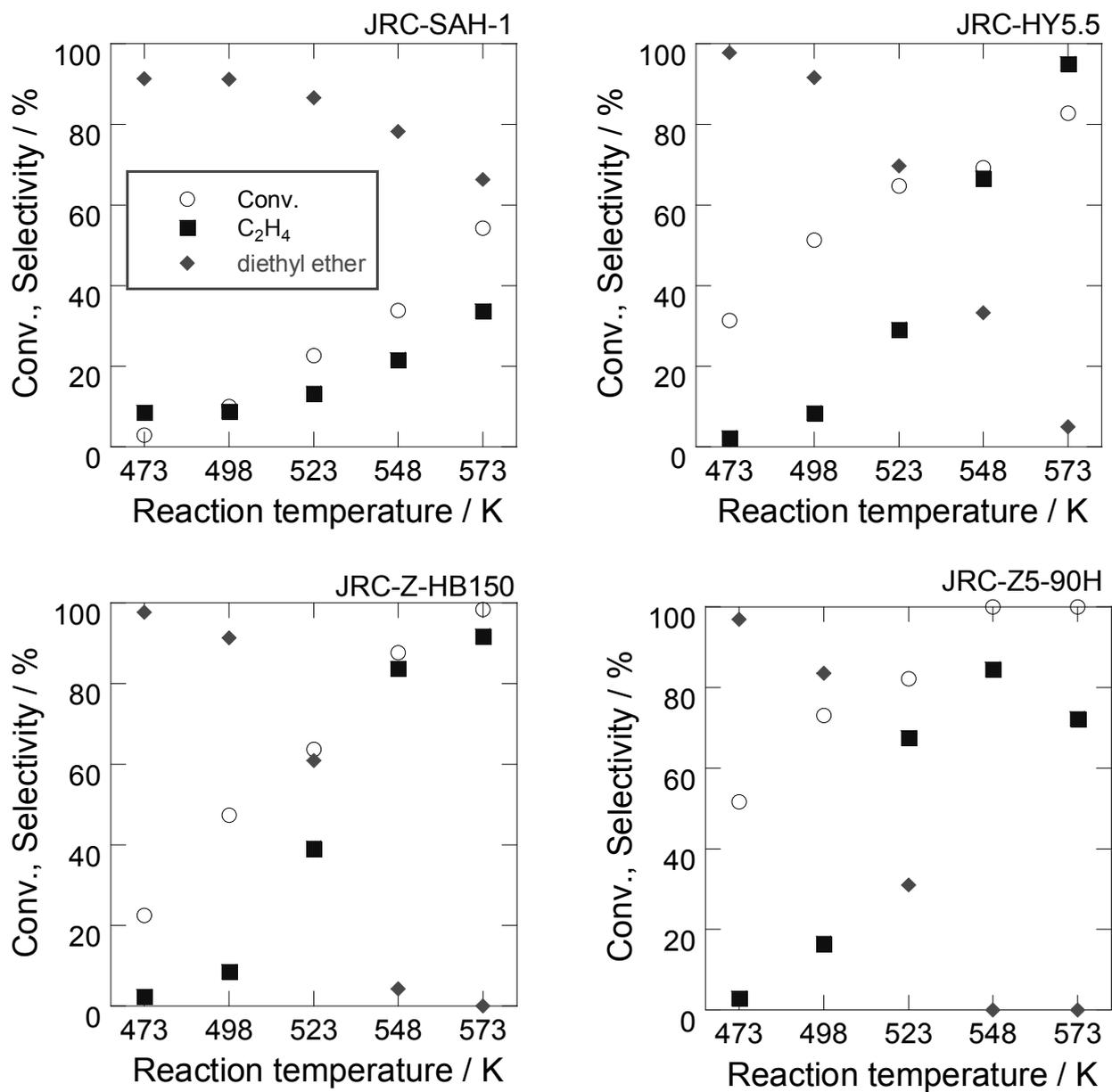


Fig. 2 Ethanol conversion (○) and products selectivity of ethylene (■) and diethyl ether (◆) over the solid acid catalysts(JRC-SAH-1, JRC-Z-HY5.5, JRC-Z-HB150, JRC-Z5-90H).

固体酸触媒を用いたエタノール脱水反応における 触媒物性評価と反応工学的解析

(北海道大) 今野 大輝・多湖 輝興・増田 隆夫

1. 緒言

エチレン製造を目的としたエタノールの脱水反応は酸触媒が有効であることが広く知られており^{1,2)}、特に近年、エネルギーとしての再生可能性を有するバイオエタノールの有効な利用法として注目を集めている³⁾。そこで本研究グループでは、「固体酸触媒モデル反応の再構築」プロジェクトとして、固体酸触媒を用いたエタノール脱水反応からのエチレン合成における反応速度解析を行い、活性や選択性をはじめとする触媒機能と触媒物性の関係を明らかにすることを目的とする。

2. 実験

参照触媒部会から配布されている MFI 型ゼオライト (JRC-Z5-90H) の粉末を 0.3-0.5mm に成型し、これを触媒として使用して、反応速度解析を行った。エタノールの脱水反応実験は、固定層型流通式触媒反応器を使用して実施し、反応温度 240-260[°C]、エタノール濃度は 0.782[mol/m³] で一定とし、供給エタノール流量 0.2-0.5[ml/h]、キャリアガス窒素流量 40-100[ml/min]、 $W/F=0.127-0.318$ [kg-cat/(kg-ethanol·h⁻¹)] の条件下で行った。反応生成物は、オンラインの GC-FID によって分析した。また、本反応では、エタノールとエチレンの他にジエチルエーテル(DEE)が生成するが、DEE は未反応成分として、エタノール転化率を算出した。

3. 結果

本触媒反応が一次反応であると仮定すると、積分反応条件では以下の関係式が成り立つ。

$$W/F_{A0} = \frac{-\ln(1-x_A)}{kC_{A0}}$$

ここで、 W は触媒量[kg]、 F_{A0} はエタノール流量[mol/h]、 x_A はエタノール転化率[-]、 k は反応速度定数[m³kg⁻¹s⁻¹]、 C_{A0} はエタノール初期濃度[mol/m³]である。 W/F_{A0} と $-\ln(1-x_A)/C_{A0}$ をプロットすることで傾きから反応速度定数 k が求まる。各反応温度でのプロットを Fig.1 に示す。プロットの傾きにより、各温度でのエタノール脱水反応の反応速度定数は 240°C では 6.91×10^{-3} [m³kg⁻¹s⁻¹]、250°C では 1.11×10^{-2} [m³kg⁻¹s⁻¹]、260°C では 2.27×10^{-2} [m³kg⁻¹s⁻¹] と求まった。次に、以下のアレニウスの式を用いて、得られた各温度の反応速度定数からアレニウスプロットを行った。

$$\ln k = \frac{-E}{R} \frac{1}{T} + \ln(A)$$

アレニウスプロットの結果を Fig.2 に示す。プロットの傾きより、エタノールの脱水反応の活性化エネルギーは 135.2[kJ/mol] と求まった。

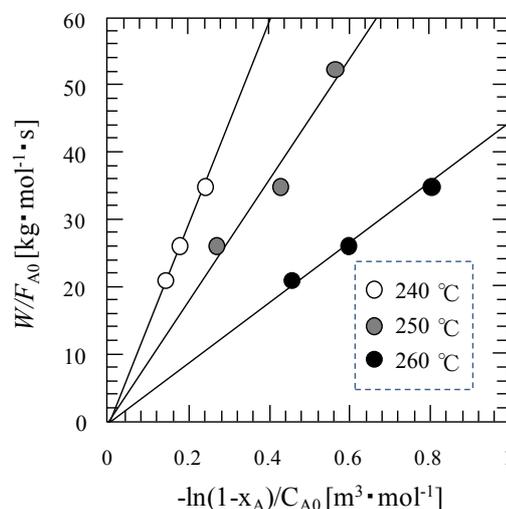


Fig.1 各温度における反応速度定数の決定

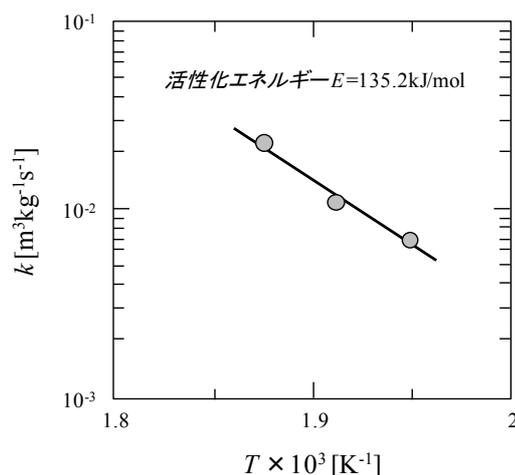


Fig.2 エタノールの脱水反応のアレニウスプロット

4. 今後の展望

MFI 型ゼオライト (JRC-Z5-90H) の他に、BEA 型ゼオライト (JRC-Z-HB150)、FAU 型ゼオライト (JRC-Z-HY5.5)、活性アルミナ (JRC-ALO-8)、シリカアルミナ (JRC-SAH-1) の固体酸触媒を用いて同様の反応速度解析を行う予定である。さらに原料に水を含んだ含水エタノールを用いて同様の反応速度解析を行う。また、これらの触媒について、NH₃-TPD や H₂O-TPD をはじめとする触媒特性評価を行い、活性や選択性をはじめとする触媒機能と触媒物性の関係を明らかにする。

- 1) I. Takahara, et al., *Catalysis letters*, **105**, (2005) 249-252
- 2) H. Chiang, et al., *Journal of Catalysis*, **271**, (2010) 2521-261
- 3) J. Bi, et al., *Catalysis Today*, **149** (2010) 143-147

固体酸によるエタノールの脱水

(北教大) ○松橋博美・鈴木絢平

【緒言】 脱水反応は固体酸・塩基触媒，特に固体酸が得意とする反応である。エタノールの脱水によりエチレンとジエチルエーテルが生成する。エチレンの生成はエンタルピー変化 $28.987 \text{ kJ mol}^{-1}$ で吸熱反応，エーテルの生成は $-84.341 \text{ kJ mol}^{-1}$ で発熱反応である。エタノールの反応には，酸性質や表面構造など，様々な物性の影響が示唆されている。今回，5種類の固体酸（JRC-SM-2, JRC-SAH-1, JRC-Z-HY5.5, JRC-Z5-90H(1), JRC-Z-HB150）に関して，エタノールの脱水の活性化エネルギーを測定した。

【実験】 実験に用いた触媒は全て， $500 \text{ }^\circ\text{C}$ で 3h 空气中で加熱し， $0.07\text{-}0.2 \text{ mm}$ に整形したものを 0.05 g 用いた。前処理として，触媒を反応管に充填した後， 20 ml min^{-1} の He 気流中 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ で 2h 加熱処理を行った。エタノール分解反応は，流通式反応装置を用いて行った。He 流量 20 ml min^{-1} ，エタノール分圧は 1.31 kPa (12.1 torr , 273 K での飽和蒸気圧) とした。反応温度は，活性化エネルギーを得るに適した温度領域で変化させた。反応の活性化エネルギーの算出には，活性が安定した，各反応温度における 120 分後の転化率を用いた。

【結果と考察】 エタノール分解反応の，活性化エネルギー計算結果を Table 1 に示す。活性は，ゼオライト系が非ゼオライト系より高かった。両反応とも，アレニウスプロットは二次反応として速度定数を求めた場合に直線となった。このため，速度定数はエチレンについても二次反応として求めた¹⁾。固体酸の種類に関わらず，エチレンの活性化エネルギーが高くなった。エーテル生成の活性化エネルギーは $92\text{-}117 \text{ kJ mol}^{-1}$ で，JRC-Z5-90H(1)を除いて，酸強度に対応して低下した。エチレン生成について，ゼオライトと非ゼオライトの中では酸強度と対応関係が見られたが，両者間には対応関係は見られなかった。

Table 1. Activation energies for ethylene and ether formation by ethanol dehydration over various solid acid catalysts.

Catalyst	Activation energy / kJ mol^{-1}		Reaction temperature/K	Conversion/%	
	Ethylene	Ether		Ethylene	Ether
JRC-SAH-1	158	98	473-513	1.9-19.0	15.2-44.7
JRC-SM-2	163	108	553-593	0.4-3.4	2.1-9.1
JRC-Z5-90H(1)	140	117	433-473	0.3-7.4	17.6-71.9
JRC-Z-HB150	186	92	443-483	0.3-9.7	12.9-48.7
JRC-Z-HY5.5	193	92	443-483	0.1-4.8	14.3-53.8

参考文献

- 1) V. V. Bokade, G. D. Yadav., *Appl. Clay Sci.*, **53** (2011) 263.

[緒言]

本研究室では硫酸化ジルコニアなどの固体超強酸触媒を用いたフリーデル・クラフツ型アシル化反応の検討を行ってきた。無水フタル酸 **1** とアニソール **2** の反応から、均一系反応ではモノアシル体 **3** が、不均一系反応ではジアシル体 **4a** および **4b** が得られた。**4a** および **4b** は固体酸の酸強度により変わり、強酸点では **4a**、弱酸点では **4b** がそれぞれ得られることを見出している(Fig.1)。

このことから、今回は参照触媒として提供されている 5 種の固体酸(JRC-SM-2、JRC-SAH-1、JRC-Z-HY5.5、JRC-HB150、JRC-Z5-90H)を用いて、フリーデル・クラフツ型アシル化反応の検討を行った。

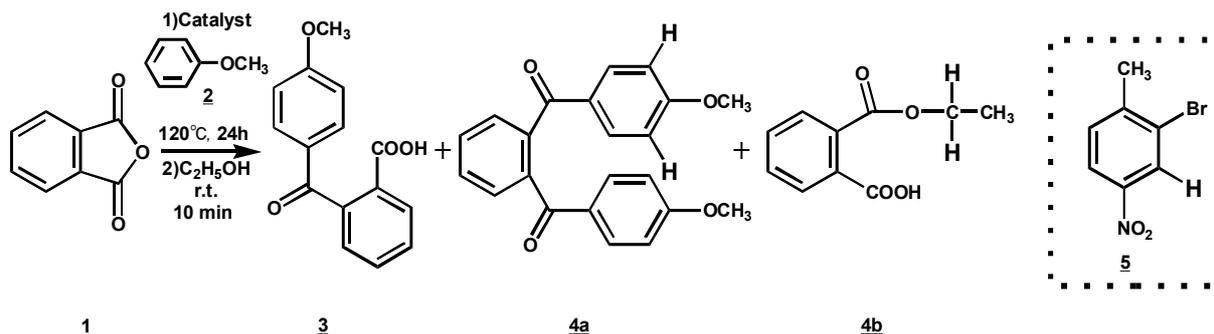


Fig.1 無水フタル酸によるアニソールのフリーデル・クラフツ型アシル化反応

[実験]

無水フタル酸によるアニソールの反応を、検討すべき 5 種と JRC-SZ-1 を用いて行った。実験は、反応管にアニソール **2** 1ml と無水フタル酸 **1** 100mg と参照触媒 300mg を加え、Ar ガス雰囲気下において 120°C で 24 時間攪拌した。反応終了後、室温でエタノール 1ml を加え、10 分間攪拌した。反応溶液をセライト濾過し、触媒を除去した。ロータリーエバポレーターで溶媒を除去し、生成物を得た。収率は、2-bromo-4-nitrotoluene **5** と生成物の混合物の NMR スペクトルの積分値から算出した。

[結果]

実験結果を Table 1 に示す。いずれの固体酸もモノアシル体 **3** は生成されなかったため、溶出した酸での反応は起きていない。JRC-Z-HB150、JRC-SAH-1 および JRC-SZ-1 を用いた反応において、ジアシル体 **4a** を与えたため、強酸点を持ち、その収率が高いものほど強酸点を多く持つ(Entry 1, 2, 6)。また、JRC-SAH-1 を用いた反応では、ジアシル体 **4a** よりエステル **4b** を多く与え、他の触媒と比べて弱酸点を多く持つ(Entry 2)。JRC-SM-2、JRC-Z-HY5.5、JRC-Z5-90H を用いた反応においては、若干のエステル **4b** のみを与えたため、表面にほとんど酸点を持たない(Entry 3, 4, 5)。

Entry	Catalysts	3 /%	4a /%	4b /%
1	JRC-Z-HB150	0	90	trace
2	JRC-SAH-1	0	30	73
3	JRC-SM-2	0	0	1
4	JRC-Z-HY5.5	0	0	5
5	JRC-Z5-90H	0	0	2
6	JRC-SZ-1	0	96	4

Table 1 参照触媒を用いた無水フタル酸によるアニソールのフリーデル・クラフツ型アシル化反応

[参考文献]

1、Hideo NAKMURA, Naoko TANAKA, and Hiromi MATSUHASHI, *Journal of Japan Petroleum Institute*, 53(3), 276-282 (2010).

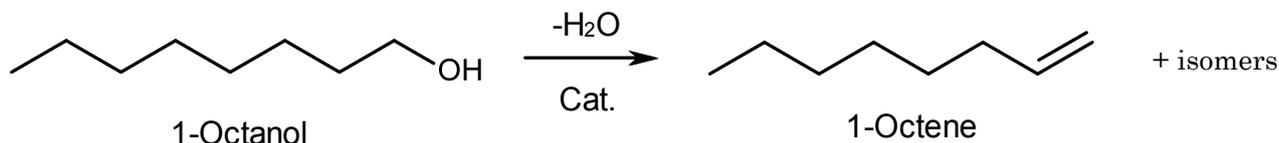
11-7

1-オクタノールの脱水反応

(千葉大院工) ○高橋 和成・佐藤 智司

1. Introduction

α -オレフィンには、ポリマーや界面活性剤、洗剤、潤滑油基材等の原料として有用な物質である。そこで、参照触媒の 1-オクタノールの脱水反応における、触媒活性およびオクテン選択性および 1-オクテン異性化反応を調査した。



2. Experimental

触媒には、プロジェクトで指定された参照触媒ゼオライト、シリカアルミナ、シリカマグネシア、硫酸化ジルコニアに加えてアルミナを用い、反応には常圧固定床流通式反応器を用いた。触媒の前処理は、 H_2 キャリア $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 流通下(反応中も同条件)、 200°C または 500°C の温度で 1 h 以上行った。原料(1-octanol)の触媒層への供給速度は 1.2 g/h 、触媒量は 0.5 g 、反応温度は 200°C 、反応時間は 5 h とした。1 h 毎に氷水トラップで生成物を回収し、FID-GC、GC-MS で分析した。

3. Results and discussion

1-オクタノールを前処理温度 200°C 、 500°C で反応させた結果をそれぞれ Table 1, 2 に示す。また、反応開始から 1~5 h の転化率が 1% を超えた触媒について、その反応における経時変化を Fig.1 に示す。

Table 1 Results of dehydration reaction of 1-octanol over various catalysts pretreated at 200°C .

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity(%)					
		1-octene	trans-2-octene	cis-2-octene	other octenes	dioctyl ether	others
JRC-Z-HY5.5	62.3	5.7	26.5	13.3	48.7	5.1	0.7
JRC-Z-HB150	72.0	5.1	24.4	11.1	50.8	5.9	2.6
JRC-Z5-90H(1)	14.2	13.2	26.4	12.4	41.3	6.3	0.4
JRC-SAL-4	63.1	10.2	28.4	17.2	36.0	8.2	0.0
JRC-SAH-1	1.4	50.2	0.0	0.0	0.0	49.8	0.0
JRC-SM-2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
JRC-SZ-1	72.2	7.1	27.3	14.8	46.4	4.4	0.0
JRC-ALO-5	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0

Conversion and selectivity are average from the initial 1 h to 5 h.

Table 2 Results of dehydration reaction of 1-octanol over various catalysts pretreated at 500°C .

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity(%)					
		1-octene	trans-2-octene	cis-2-octene	other octenes	dioctyl ether	others
JRC-Z-HY5.5	62.8	4.9	25.5	12.4	50.8	4.9	1.5
JRC-Z-HB150	53.1	5.8	23.0	11.5	44.7	12.3	2.7
JRC-Z5-90H(1)	11.2	17.2	26.4	12.9	34.2	8.9	0.5
JRC-SAL-4	65.5	7.3	29.2	16.1	43.2	4.1	0.0
JRC-SM-2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
JRC-SZ-1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Conversion and selectivity are average from the initial 1 h to 5 h.

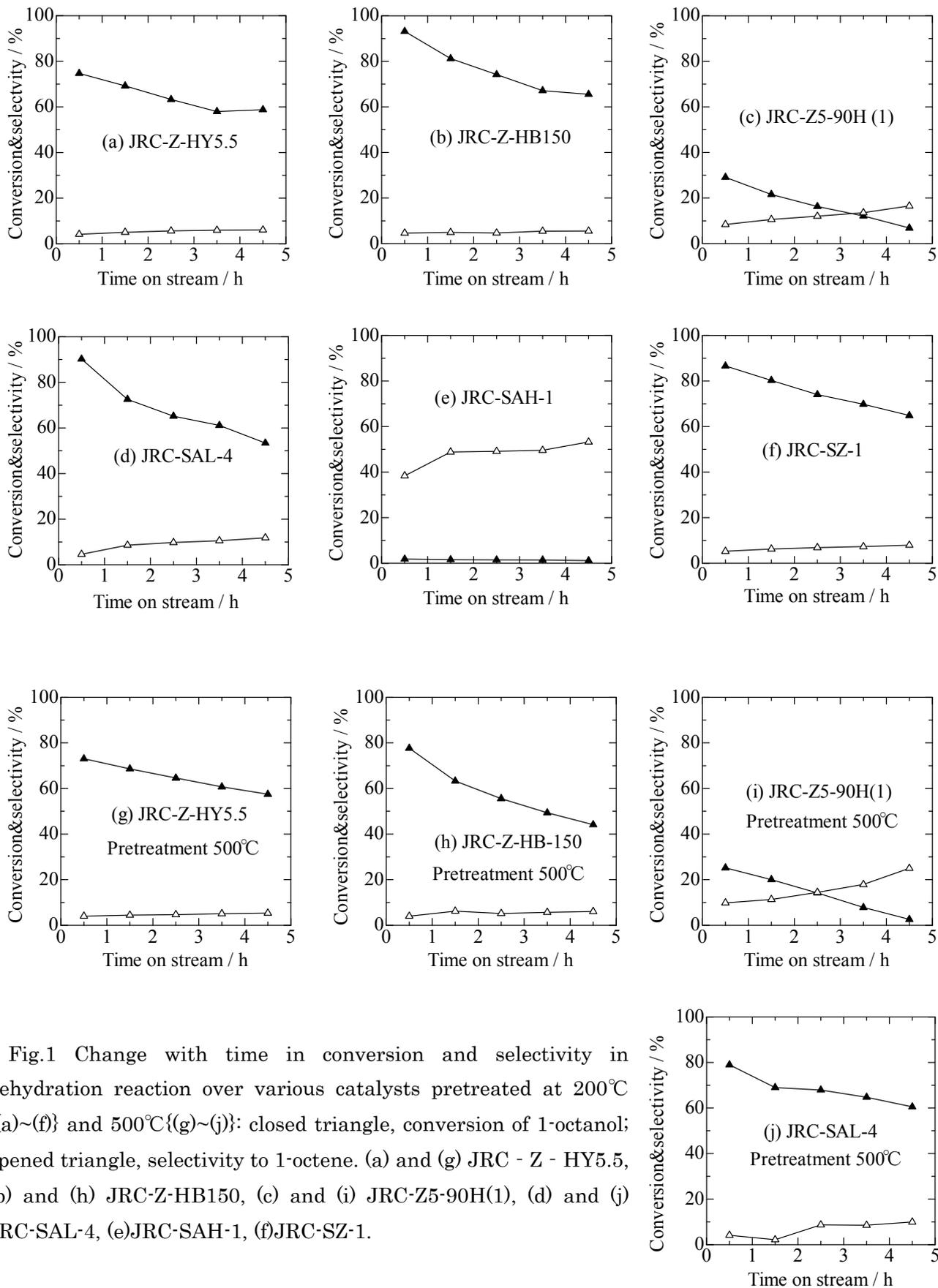


Fig.1 Change with time in conversion and selectivity in dehydration reaction over various catalysts pretreated at 200°C {(a)~(f)} and 500°C {(g)~(j)}: closed triangle, conversion of 1-octanol; opened triangle, selectivity to 1-octene. (a) and (g) JRC - Z - HY5.5, (b) and (h) JRC-Z-HB150, (c) and (i) JRC-Z5-90H(1), (d) and (j) JRC-SAL-4, (e)JRC-SAH-1, (f)JRC-SZ-1.

前処理および反応温度が共に 200°C の条件で、ゼオライト、JRC-SAL-4、硫酸化ジルコニアで活性を示した。前処理温度 500°C では、硫酸化ジルコニアが触媒活性を失った。

参照触媒による酢酸とエタノールのエステル化反応

(東京工大) なかしまきよたか ○中島清隆・きたのまさあき 北野政明・はらみちかず 原亨和

研究背景

低級カルボン酸と低級アルコールのエステルは、溶剤や香料として重要な基礎化成品である。本研究では典型的なテスト反応である酢酸エチル合成を用いて、固体酸性を有する参照触媒（JRC-SAH-1, JRC-Z-HY5.5, JRC-Z-HB150, JRC-Z5-90H, JRC-SZ-1）および市販触媒（ナフィオン樹脂（NR50））の触媒活性を系統的に評価した。

実験

真空排気下で脱水処理（300 °C, 1 h）した固体触媒 0.2 g を脱水エタノール 1.0 mol（関東化学）、酢酸 0.1 mol（関東化学）と混合し、オイルバスにて加熱攪拌（800~900 rpm）した。採取した試料を、キャピラリーカラム（DB-FFAP, J&W scientific）を装着したガスクロマトグラフィー（GC-8A, Shimadzu）によって定性・定量した。また、エタノールと酢酸の比率を変化させた場合の触媒活性を評価するため、本研究では酢酸：エタノール=1：10, 1：5, および 1：1 の3通りについて検討した。以下で算出されている酢酸エチル収率は酢酸を基準としており、 $\text{収率} = (\text{酢酸エチル生成量}) \times 100 / (\text{酢酸添加量})$ によって算出した。

結果と考察

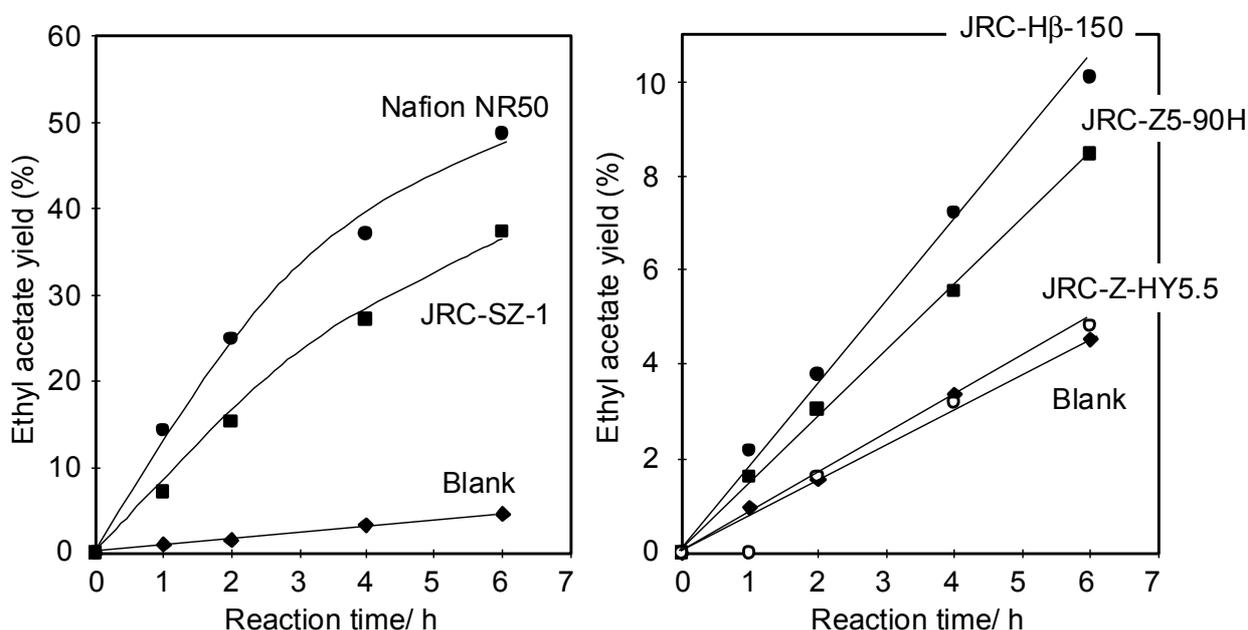


図1 固体酸触媒による酢酸とエタノールのエステル化反応の経時変化（80 °C）

図1には固体酸触媒による酢酸とエタノールのエステル化反応の経時変化を示す。エステル化反応は酢酸の酸触媒作用によって無触媒でも反応がある程度は進行し、反応6時間後の酢酸エチル収率は約4.6%だった。3種類のゼオライト触媒は本反応に対して活性を示し、反応初期から定常的に酢酸エチルの生成が確認された。活性の序列は JRC-Hβ-150 > JRC-Z5-90H > JRC-Z-HY5.5 となっており、この序列は単純な酸量、酸強度では整理できない。JRC-Z-HY5.5の酢酸エチル生成量は無触媒での生成量と同等であり、固体酸として有効に機能していないと考えられる。JRC-Z-HY5.5は基質を取り込める大きな細孔空間を有しており、この低活性は酸強度が弱いことに起因していると考えられる。一

表 1 固体酸触媒による酢酸エチル合成反応の触媒活性

	EtOH/AcOH=10 ^{*1}		EtOH/AcOH=5 ^{*2}		EtOH/AcOH=1 ^{*3}	
	Yield ^{*4} (%)	Rate ^{*5} / mmol g ⁻¹ h ⁻¹	Yield ^{*4} (%)	rate ^{*5} / mmol g ⁻¹ h ⁻¹	Yield ^{*4} (%)	rate ^{*5} / mmol g ⁻¹ h ⁻¹
JRC-Hβ-150	10.1	0.18	15.7	0.30	23.6	0.60
JRC-Z5-90H	8.5	0.13	11.2	0.21	17.6	0.40
JRC-Z-HY5.5	4.8	0.082 ^{*6}	8.9	0.14	12.3	0.23
JRC-SZ-1	48.5	1.18	52.9	1.66	48.4	1.82
Nafion NR50	37.2	0.59	45.6	1.06	54.1	1.53
Blank	4.6	0.080	9.0	0.16	14.1	0.30

*¹ 反応条件：エタノール 1 mol, 酢酸 0.1 mol, 触媒量 0.2 g, 反応温度 80 °C

*² 反応条件：エタノール 0.5 mol, 酢酸 0.1 mol, 触媒量 0.2 g, 反応温度 80 °C

*³ 反応条件：エタノール 0.1 mol, 酢酸 0.1 mol, 触媒量 0.2 g, 反応温度 80 °C

*⁴ 反応 6 時間後の酢酸エチル収率, *⁵ 反応 1 時間後の酢酸エチル生成速度

方、比較触媒である硫酸化ジルコニア（JRC-SZ-1）およびナフィオン樹脂（Nafion® NR50）は高い活性を示し、反応 6 時間後の酢酸エチル収率は 49%、37%となった。

表 1 には、酢酸/エタノールの混合比を変えた場合の酢酸エチルの収率および生成速度の変化を示す。JRC-Hβ-150 および JRC-Z5-90H の場合、EtOH/AcOH 比の低下に伴って酢酸エチル収率および生成速度が大きく向上する傾向が見られた。EtOH/AcOH 比とともに(EtOH+AcOH)量/触媒量も変化しているため活性向上の要因は一義的に議論できないが、3 種類の触媒の活性序列に変化は見られなかった。また、JRC-Z-HY5.5 は EtOH/AcOH 比を変えてもブランク反応の触媒活性と同程度であり、いずれの条件下でも固体酸として機能していない。一方、硫酸化ジルコニアおよびナフィオン樹脂では、酢酸エチル収率はどの条件でも同程度であるが、EtOH/AcOH 比の低下と連動して反応初速度が増加する傾向が見られた。

まとめと今後の予定

以上の結果より、ゼオライトの触媒活性は硫酸化ジルコニアやナフィオン樹脂に比べ活性は低いが、ゼオライトの種類を変えることで活性に差が現れることが確認できた。今後は、低活性の領域ではあるが反応速度を基本とした見かけの活性化エネルギー・頻度因子を検討し、触媒活性と酸量・酸性質・細孔構造との関係について検討を進める予定である。

n-ヘキサン接触分解における固体酸参照触媒の活性評価

(東京工大 資源研) ○望月 もちづき ひろし いまい ひろゆき のむら じゅんこ
大司・今井 裕之・野村 淳子

1. 緒言

固体酸触媒を用いた炭化水素の接触分解反応は、石油資源の有効利用の観点からも重要なプロセスであり、長年多くの研究がなされてきている。本研究では、参照触媒として使用される固体酸触媒の接触分解反応における活性評価を行った。触媒には、JRC-SM-2 (SM), JRC-SAH-1 (SAH), JRC-Z-HY5.5 (HY), JRC-Z-HB150 (HB), JRC-Z5-90H (HZ)を用い、反応基質には、モデル基質として *n*-ヘキサンを用いた。

2. 実験

反応は常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒を石英管に詰め、空気流通下 10 °C/min で 550 °C まで昇温し、1 h 前処理を行った。その後、*n*-ヘキサン/Ar 混合ガスを触媒に流通させ、温度 450 – 550 °C で反応を行った。混合ガスは *n*-ヘキサンをシリンジポンプで送液、気化させ、Ar をキャリアーガスとして *n*-ヘキサン分圧を 5 kPa に調整した。JRC-SM-2, JRC-SAH-1 については、上記条件では著しく活性が低かったため、反応温度 500 – 600 °C で反応を行い、また、600 °C で反応を行う際には、前処理を 600 °C で行った。反応生成物はオンラインのガスクロマトグラフィーを用いて分析し、GC (FID)により炭化水素成分を、GC (TCD)により水素の分析を行った。反応活性評価は、W/F を 0.04 – 3.22 g_{cat}・mol g⁻¹ の範囲で調節して接触分解における転化率を 10% 以下の領域で行い、各温度における反応速度定数を求め、活性化エネルギーを算出した。

3. 結果と考察

各触媒の 500 °C における同程度の転化率(約 2%)での反応生成物分布を比較すると、NH₃-TPD から求めた各触媒の酸強度の序列 (HZ > HB > HY > SAH > SM)で酸強度の強い HZ や HB では C₂, C₃ 成分および C₄ オレフィン選択率が他の触媒よりも高かった。HY ではプロピレン、メタンが選択的に生成し、また SAH, SM では C₅ よりも大きい成分が選択的に生成した。

Fig. 1 に HZ (500 °C)および SAH (600 °C)の W/F に対して転化率をプロットしたグラフを示す。HZ の場合、転化率と W/F との間に原点を通る直線関係が成立したことから 1 次反応であることがわかる。SAH の場合では、両者の間に切片を持つ直線関係が成立した。無触媒条件で同様に反応を行ったところ、*n*-ヘキサンの熱分解の進行が確認されたことから、熱

分解の転化率を差し引いてプロットしたところ、HZ と同様に原点を通る直線関係が成立した。他の触媒でも同様な結果が得られたことから、いずれの触媒においても *n*-ヘキサン接触分解は 1 次反応で進行することが確認された。

上記の方法で得られたグラフの直線の傾きを反応速度定数として求め、この反応速度定数から算出して得られたアレニウスプロットを Fig. 2 に示す。活性化エネルギーの序列は; SAH (188 kJ/mol) > SM (168 kJ/mol) > HY (149 kJ/mol) > HB (136 kJ/mol) > HZ (111 kJ/mol)となった。活性化エネルギーの序列は、概ね、NH₃-TPD から求めた各触媒の酸強度の序列 (HZ > HB > HY > SAH > SM)と良い相関関係が見られたが、SAH と SM では順序が逆になっていた。生成物分布は反応温度 500 °C までは、触媒の種類、反応温度の影響がほとんど見られなかったのに対し、SM では、550 °C 以上で熱分解に近い生成物分布を示した。高温では SM は急速に失活してしまったために、見かけの活性化エネルギーが低くなったと考えられる。

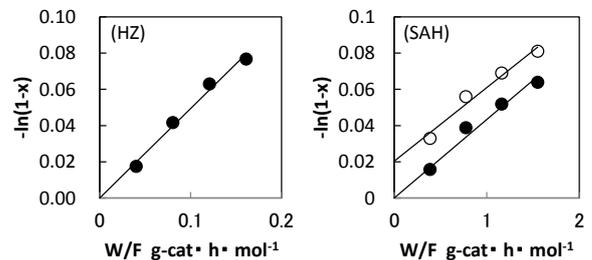


Fig. 1 HZ (500 °C)(左)と SAH (600 °C)(右)の転化率の W/F 依存性 (○:熱分解の寄与補正前, ●:補正後).

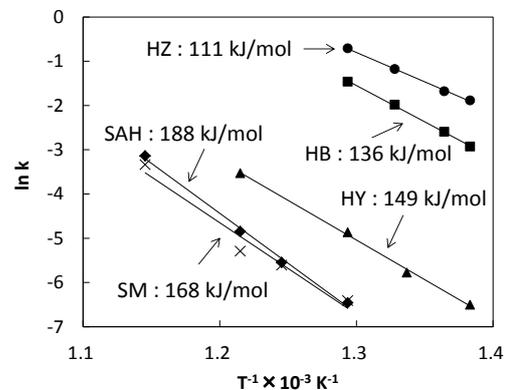


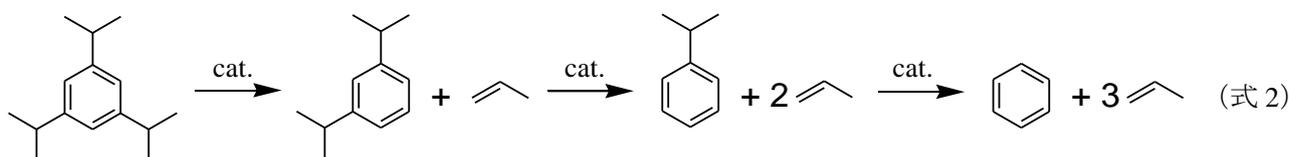
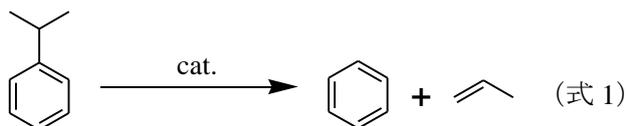
Fig. 2 各触媒のヘキサン接触分解におけるアレニウスプロット。

パルス式反応装置を用いたクメンおよび 1,3,5-triisopropylbenzene (TIPB) のクラッキング

(横浜国大院工) ○窪田好浩, 稲垣怜史, 小松来太, 木村 祐, 篠田翔馬

1. 緒言

クメンのクラッキング(式 1)は通常, 250~500 °C 程度の温度範囲で実施される気-固系の酸触媒反応である. この反応は Brönsted 酸点上で進行し, Lewis 酸点上では進行しないと考えられている. また反応物が 1 種類, 生成物がベンゼンとプロピレンの 2 種類であるため, 反応物・生成物の定性・定量が容易である. これらの利点から主としてゼオライト触媒の Brönsted 酸の性質を理解するのによく用いられている. クメンはゼオライトの 10 員環マイクロ孔に入りうるが, 1,3,5-triisopropylbenzene (TIPB)は 10 員環マイクロ孔には進入しえない大きさであるため, TIPB のクラッキング(式 2)はゼオライト触媒の外表面酸点の評価に用いられている.



今回の報告では, いくつかの参照触媒に対して, 研究室現有のパルス式反応装置を用いて一定の反応条件でクメンおよび TIPB のクラッキングを実施した結果を基礎的知見として示す.

2. 実験

参照触媒 20 mg を内径 4 mm の石英製反応管に詰めてから He 気流下, 400 °C で 1 時間前処理した. その後, 触媒層温度を 300 °C に下げてからクメン 1.0 μL (7.2 μmol) もしくは TIPB 0.6 μL (2.5 μmol) を液体シリンジにて注入し, He ガス(クメンの場合 25 cm^3 (N.T.P.) min^{-1} , TIPB の場合 30 cm^3 (N.T.P.) min^{-1}) とともに触媒層を通過させた. 反応物・生成物の定性・定量はオンラインのガスクロマトグラフ (GC8A, 島津製作所) を用いて行った. また, NH_3 昇温脱離 (NH_3 -TPD) 測定 (BELCAT, 日本ベル) による酸性質の評価も行った.

3. 結果および考察

JRC-Z5-90H, JRC-Z-HB150, JRC-Z-HY5.5, JRC-SM-2, JRC-SAL-2 (SAH-1 ではない) の 5 種の触媒を用いてクメンのクラッキングを行った結果を Fig. 1 に示す. 塩基触媒である JRC-SM-2 ではクラッキングは進行しなかった. 一方, 4 種の酸触媒ではクラッキングが進行した. それらのクメン転化率の序列は, JRC-Z5-90H (ZSM-5) が最も高く, 次いで JRC-Z-HB150 (beta), JRC-Z-HY5.5 (Y) となり, JRC-SAL-2 (シリカアルミナ) ではゼオライト触媒に比べて著しく低い転化率となった. ゼオライト触媒 3 種では Al 含有量が異なるものの, 転化率の序列は NH_3 -TPD 測定で見積もった酸強度の序列と一致した.

一方 TIPB のクラッキングでは, TIPB 転化率の序列は高い順に, JRC-Z-HY5.5, JRC-SAL-2, JRC-Z-HB150, JRC-Z5-90H となり, クメンのクラッキングの序列とは異なることがわかった.

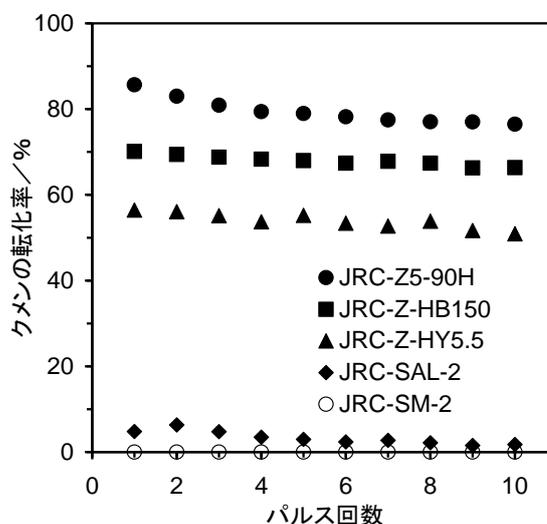


図 1 パルス式反応装置を用いたクメンのクラッキング (300 °C) におけるクメン転化率.

フルクトースの脱水反応を用いた参照固体酸触媒の評価に関する検討

(北陸先端大マテリアルサイエンス) 武末 侑希・西村 俊・海老谷 幸喜*

1. 緒言

近年、我々の研究グループでは、固体酸塩基触媒を用いた糖類などのバイオマス資源の高効率変換反応に関する検討を行っている。¹ 本検討グループでは、固体酸触媒を用いた脱水反応であるフルクトースからの 5-ヒドロキシメチルフルフラール (HMF) 合成反応による参照固体酸触媒の評価を試みた。

2. 実験

触媒学会より提供の参照固体酸触媒の中から、シリカアルミナ (SiO₂-Al₂O₃, JRC-SAH-1), シリカマグネシア (SiO₂-MgO, JRC-SM-2), Y 型ゼオライト (FAU, JRC-Z-HY5.5), βゼオライト (BEA, JRC-Z-HB150), ZSM-5 ゼオライト (MFI, JRC-Z5-90H) を選定した。前処理として 100, 300, 500°C で 3 h 焼成し、大気解放後使用した (10°C/min)。市販の固体酸触媒として、Amberlyst-15 (dry) および Nafion NR50 (いずれも Sigma-Aldrich 製) を、前処理せずに使用した。

反応にはシュレンク管を用い、フルクトース 0.1 g (0.55 mmol), 溶媒として *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 3 ml, 固体酸触媒 0.1 g を入れ、N₂ 置換後、100°C で 3 h 反応を行った。反応後、溶液を水で 30 倍希釈し、HPLC (Bio-rad Aminex HPX-87H column, 50°C, 10 mM H₂SO₄ aq. 0.5 ml/min.) により定量した。触媒のキャラクタリゼーションには、XRD (Rigaku SmartLabo), N₂ 吸脱着 (日本ベル BELSORP-max) を用いた。

3. 結果と考察

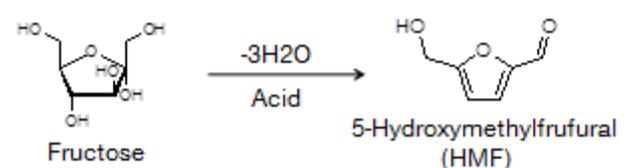
Table 1 に、種々の固体酸触媒を用いたフルクトースの脱水反応による HMF 合成の結果を示す。参照固体酸触媒は、いずれの触媒系、焼成温度においても HMF 合成に活性を示さなかった。FAU zeolite では、300 および 500°C で焼成した場合に fructose の転化が認められたが、HPLC による分析からは新たな生成物は確認されなかった。XRD 測定の結果から、いずれの触媒系においても焼成により大きな構造変化はなかった。一方、市販の Amberlyst-15 および Nafion NR50 を用いた場合、HMF の生成が確認された。この時、2-4% の収率で glucose の異性化反応も進行した。

本反応系に活性を示した市販の Amberlyst-15 および Nafion NR50 の酸量はそれぞれ 4.8 と 0.9 mmol/g であり、酸強度は H₀ = -2.2 および H₀ < -12

と報告されており,² このことからスルホ基のような強いプロトン酸点が活性点となる反応系であると推察される。よって、固体酸化物上に形成されるような弱いプロトン酸点では、効率的に反応が進行しなかったと考えられた。

本プロジェクトの対象である参照固体酸触媒の評価のためには、反応条件や反応基質の易化が必要であると結論付けた。

Table 1 Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from fructose using various solid acid catalysts.



Catal.	Cal. Temp. / °C	Fructose Conv. / %	HMF Yield / %
SiO ₂ -MgO	100	0.1	0
	300	0	0
	500	1.9	0
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	100	5.5	0
	300	0	0
	500	0	0
FAU zeolite	100	1.5	0
	300	14.9	0
	500	15.5	0
BEA zeolite	100	4.7	0
	300	2.1	0
	500	2.8	0
MFI zeolite	100	0	0
	300	0	0
	500	0	0
Amberlyst-15	-	99.5	89.0
Nafion NR50	-	41.9	26.0

Reaction conditions; Fructose 0.1 g (0.55 mmol), DMF 3 ml, Catal. 0.1 g, 100°C, 3 h, N₂ purge.

- 1) A. Takagaki, M. Ohara, S. Nishimura, K. Ebitani, *Chem. Commun.* **2009**, 6276; *Appl. Catal. A-Gen.* **2010**, 383, 149; *Chem. Lett.* **2010**, 39, 838 など.
- 2) D. Farcasiu, A. Ghenciu, G. Marino, K. D. Rose, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11826; G. A. Olah, P. S. Iyer, G. K. S. Prakash, *Synthesis* **1986**, 513.

*ebitani@jaist.ac.jp (海老谷 幸喜)

液相エステル化反応に対する参照触媒および各種ゼオライト触媒の活性評価

(名古屋大) 林 大悟・○大山 順也・薩摩 篤

【緒言】

本研究では、液相でのエステル化反応を行った。基質として、①酢酸とエタノール、②ペンタン酸と1-オクタノールの組み合わせを選択した。触媒としては、各種参照触媒に加えて、東ソー製の種々のゼオライトを用い、本反応に対するゼオライト触媒の細孔径の影響を評価した。

【実験】

触媒として、参照触媒である JRC-SZ-1, JRC-Z-HB150, JRC-Z-HB25, JRC-Z-HM15, JRC-Z5-90H, JRC-Z-HY5.5, JRC-SM-2, JRC-SAH-1 を用いた。また、東ソー製 MOR 型の HSZ-620, FER 型の HSZ-720, H-FER58, HSZ-770, MFI 型の HSZ-860 も用いた。触媒 80 mg をバッチ反応器にとり、窒素流通下で1時間前処理を行った。①酢酸, エタノール, アセトニトリル (内部標準) それぞれ 24 mmol ずつを混合した溶液, もしくは, ②ペンタン酸, 1-オクタノール, デカン (内部標準) をそれぞれ 8.5 mmol ずつを混合した溶液を反応器に加え, 攪拌した。反応は, 前処理温度および反応温度を変化させて行った。反応溶液の分析には, GC-FID (Shimadzu 14A)を用いた。

【結果】

参照触媒を 773 K で前処理し, 343 K で酢酸とエタノールのエステル化反応を行った。表 1 に, 反応開始 8 時間後のエタノールの転化率を示す。いずれの触媒を用いた場合も副生成物は検出されなかった。触媒活性は, 固体超強酸である JRC-SZ-1 が最も高かった。また, JRC-SZ-1 の触媒活性は, 前処理の有無でほとんど変化しなかった。液相エステル化反応において, 硫酸化ジルコニアが高い活性を示すことは, Peters 等の報告と一致する¹⁾。本反応には, 強酸点を持つ触媒が高活性であるとわかる。

最も高い活性を示した JRC-SZ-1 の前処理温度を変化させて反応を行った。その結果, 773 K で前処理した時に最も高い活性を示した。そこで, 773 K で前処理した JRC-SZ-1 を用いて反応温度を変化させた時の活性変化を検討した (表 2)。各温度での反応速度定数を求め, アレニウスプロットから見かけの活性化エネルギーを求めたところ, 69 kJ mol⁻¹ となった。

JRC-SZ-1 に次いで BEA 型および MOR 型のゼオライトが MFI 型や FAU 型よりも高い活性を示した (表 1)。ゼオライトの構造によって反応活性が異なるのかを検討するために, まず, SiO₂/Al₂O₃ 比が同じ MOR, MFI, FER 型のゼオライトを用い

表1 酢酸とエタノールのエステル化反応の結果

触媒	転化率 (%)
JRC-SZ-1	59.1
JRC-SZ-1 (前処理無し)	57.5
JRC-HB-150	22.4
JRC-Z-HB25	22.0
JRC-Z-HM90	19.1
JRC-Z-HM15	20.1
JRC-Z5-90H	12.5
JRC-SAH-1	9.1
JRC-Z-HY-5.5	8.4
JRC-SM-2	7.7

前処理: 773 K 1 h N₂ flow, 反応温度: 343 K

表2 エステル化反応活性の反応温度依存性

反応温度 / K	反応初速度 / mmol h ⁻¹ g ⁻¹
323	2.4
333	6.7
343	10.7

触媒: JRC-SZ-1, 前処理: 773 K 1 h N₂ flow

てエステル化反応を行なった。SiO₂/Al₂O₃比が約 90 である JRC-HM-90, JRC-Z5-90H, HSZ-770HOA を触媒として用いたところ、エタノールの転化率はそれぞれ、19, 13, 11%となり、MOR 型のゼオライトが最も高い活性を示すことがわかった。

図 1 に、各種ゼオライトを用いた時のエタノールの転化率を SiO₂/Al₂O₃ 比に対してプロットした。MOR および BEA 型ゼオライト（最大孔径: 0.65 × 0.70 nm, 0.66 × 0.67 nm）の場合は、SiO₂/Al₂O₃ 比に依らず転化率が一定であった。一方、FER および MFI 型ゼオライト（最大孔径: 0.42 × 0.54 nm, 0.51 × 0.55 nm）の触媒活性は、山形の変化を示した。また、MOR, BEA 型より大きな細孔径を有する FAU 型（最大孔径: 0.74 nm）は、MOR や BEA 型よりも活性が低かった。

一方、気相でのエステル化反応では、硫酸化ジルコニアを用いた場合、シリカアルミナよりも高い活性を示すものの、ZSM-5 の方が高い活性を示すことが報告されており²⁾、比較的弱い酸点でも触媒反応が進行すると言われている³⁾。これは、上述した液相反応の結果と異なる。気相と液相反応の違いの一つとして、反応温度が挙げられる。そこで、反応基質を 1-オクタノールとペンタン酸にし、423 K で反応を行った。その結果、図 2 に示すように、触媒活性の序列は、JRC-Z-90H > JRC-SZ-1 > JRC-HB150 > JRC-HM90 となり、酢酸とエタノールの液相エステル化反応の活性序列とは異なることがわかった。ゼオライト間で活性の序列が変化したことに着目し、JRC-Z-90H と JRC-HM90 を用い、アレニウスプロットを検討したところ、見かけの活性化エネルギーは JRC-Z-90H の方が JRC-HM90 よりも高いが (Z-90H: 74 kJ mol⁻¹, HM90: 54 kJ mol⁻¹)、頻度因子は大きい (Z-90H: 4.4×10⁸ mmol⁻¹ h⁻¹ g⁻¹, HM90: 3.4×10⁵ mmol⁻¹ h⁻¹ g⁻¹) ことが判明した。小さな細孔径を有する JRC-Z-90H へ基質および生成物が出入りするため高い活性化エネルギーが必要であるが、細孔内ではその限られた空間によって基質同士の衝突頻度が高くなると解釈できる。この 2 つの細孔径の効果により、酢酸とエタノールの液相エステル化反応と、1-オクタノールとペンタン酸の反応で、異なる触媒活性序列となったのである。

以上の結果から、液相エステル化反応により、固体酸触媒の酸強度およびゼオライトの細孔効果を評価できるのではないかと考えた。

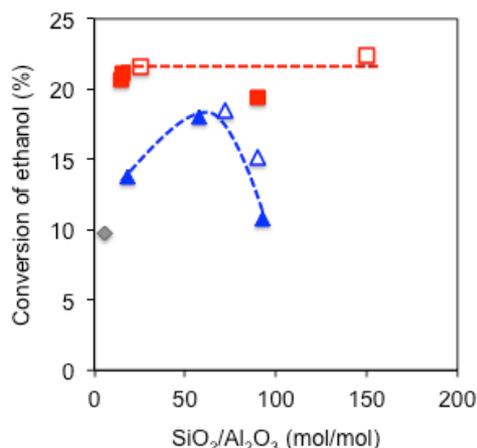


図 1 各種ゼオライトを酢酸とエタノールのエステル化反応に用いた時のエタノールの転化率。FER(▲), MFI(△), MOR(■), BEA(□), FAU(◆)。

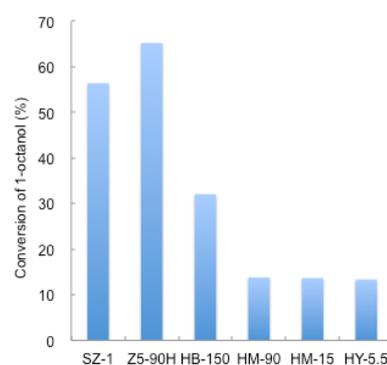


図 2 各種触媒を用いたときのペンタン酸と 1-オクタノールのエステル化反応の結果。前処理: 773 K 1 h N₂ flow. 反応温度 423 K, 反応時間 0.5 h.

1) T. A. Peters, N. E. Benes, A. Holmen, J. T. F. Keurentjes, *Appl. Cat. A.*, 297, 182 (2006).

2) K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 51, 285 (1989).

3) A. Corma, *Chem. Rev.*, 95, 559 (1995).

Friedel-Crafts アルキル化反応による参照触媒の活性評価

(京都大) 北野 友之・岡崎 翔太・○宍戸 哲也・田中 庸裕

【緒言】

アニソールとベンジルアルコールとの Friedel-Crafts アルキル化反応はブレンステッド酸点上で進行し、ベンジルアニソールを生成するという報告がなされている^{1,2)}。本研究では、アニソールとベンジルアルコールとの Friedel-Crafts アルキル化反応を参照触媒 JRC-SM-2, JRC-SAH-1, JRC-Z-HB150, JRC-Z5-90H, JRC-Z-HY5.5 に適用し、これらの参照触媒の酸性質の評価を行った。

【実験】

アニソールとベンジルアルコールとの Friedel-Crafts アルキル化反応はバッチ系反応装置を用いて行った。100ml ナスフラスコに触媒を秤取り、窒素流通下において所定の温度で1時間前処理を行った後、反応溶液（アニソール 92.5 mmol, ベンジルアルコール 6.25 mmol）を添加したのち、攪拌し反応を行った。このとき、反応温度、触媒量を変化させた。反応溶液の一部を取り、GC-FID（Shimadzu 14B, CBP10-25-M25）により成分の分析を行った。

【結果】

反応温度を 353 K に固定したときの各触媒における反応初速度、選択性を表 1 に示す。主生成物として *o*, *p*-ベンジルアニソールが生成し、副生成物としてジベンジルエーテルが得られた。ここで反応初速度は、反応初期におけるベンジルアニソールの生成速度から算出した。ベンジルアニソールはブレンステッド酸点上で生成すると考えられる。従って、この反応初速度は、ブレンステッド酸点の酸性質を反映しているものと考えられる。

活性の序列は JRC-Z-HB150 > JRC-Z-HY5.5 > JRC-Z5-90H > JRC-SM-2 ≈ JRC-SAH-1 であった。JRC-Z5-90H を除き、一般的に報告されている酸強度の序列と概ね相関していることから³⁾、反応の進行にはある程度の酸強度を持つ酸点が必要であると考えられる。酸強度の強い JRC-Z5-90H の活性が低いことについては、細孔径が影響しているものと推測される。

表 1 アニソールとベンジルアルコールとの Friedel-Crafts アルキル化反応結果

触媒	Si / Al 比	反応初速度 / mmol h ⁻¹ g ⁻¹	選択性 / %
JRC-SM-2	—	0.00	—
JRC-SAH-1	2.1	0.00	—
JRC-Z-HY5.5	2.8	0.31	88.1
JRC-Z5-90H	45	0.04	70.1
JRC-Z-HB150	75	2.70	74.6

前焼成：なし，反応前処理条件：473 K 1 h N₂ flow，反応温度：353 K

表 2 Friedel-Crafts アルキル化反応における前焼成, 反応前処理条件依存性

前焼成条件	反応前処理条件	反応初速度 / mmol h ⁻¹ g ⁻¹	選択性 / %
なし	353 K 1 h N ₂ flow	0.06	54.2
なし	473 K 1 h N ₂ flow	0.31	88.1
573 K 3 h 焼成	473 K 1 h N ₂ flow	0.57	89.4
773 K 3 h 焼成	473 K 1 h N ₂ flow	0.57	89.7

触媒 : JRC-Z-HY5.5, 反応温度 : 353 K

ジベンジルエーテルはルイス酸点のみをもつアルミナ上でも生成する.⁴⁾ 今回の検討でアルキル化生成物の選択性の高かった JRC-Z-HY5.5 ではルイス酸点の寄与はほとんどなかったものと考えられる.

次に, JRC-Z-HY5.5 において前焼成, 反応前処理の条件を変化させ, 酸性質の評価を行った結果を表 2 に示す. 前焼成を行わず, 反応温度(353 K)で前処理を行った場合, 活性が低く, また, 選択性も低かった. 一方, 473 K で反応前処理を行うと活性, 選択性は大きく向上した. これはブレンステッド酸点に吸着していた水などが 473 K での前処理によって脱離したことを反映しているものと考えられる. 573 K で前焼成を行うことで更に活性は向上した. 一方, 773 K で前焼成を行った場合の活性は 573 K で前焼成を行った場合と変化しなかった.

次に JRC-Z-HY5.5 において反応温度を変化させ, 活性の変化について検討を行った (表 3). 反応温度を変化させても選択性はほとんど変化しなかった. また, アレニウスプロットから見かけの活性化エネルギーを算出したところ, 124 kJ mol⁻¹ となった.

表 3 Friedel-Crafts アルキル化反応における反応温度依存性

反応温度 / K	反応初速度 / mmol h ⁻¹ g ⁻¹	選択性 / %
333	0.02	90.1
343	0.07	89.7
353	0.31	88.1
373	1.93	87.3

前焼成 : なし, 反応前処理条件 : 473 K 1 h N₂ flow, 触媒 : JRC-Z-HY5.5

- 1) T. Shishido, T. Kitano, K. Teramura, T. Tanaka, *Catal. Lett.*, **2009**, *129*, 383.
- 2) K. Okumura, K. Yamashita, M. Hirano, and M. Niwa, *J. Catal.*, **2005**, *234*, 300.
- 3) 例えば, H. Matsushashi, and A. Futamura, *Catal. Today*, **2006**, *111*, 338.
- 4) B. Shi, and B. H. Davis, *J. Catal.*, **1995**, *157*, 359.

11-14

【印刷媒体にて当日配布予定】